

ORSAY
Série A,
n° d'ordre
565

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES D'ORSAY UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES

PAR

Jean-Pierre MORUCCI

PREMIERE THESE

ETUDE DE L'EMISSION LUMINEUSE DES AVALANCHES ELECTRONIQUES
DANS DES MELANGES BINAIRES CONTENANT ESSENTIELLEMENT DU XENON

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 5 décembre 1969 devant la Commission d'Examen

M.	P. BARCHEWITZ	Président
Mme	F. FAYARD	
MM.	M. DUQUESNE	Examineurs
	A. LANSIART	
	C. KELLERSHOHN	

ORSAY
Série A,
n° d'ordre
565

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES D'ORSAY UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES

PAR

Jean-Pierre MORUCCI

PREMIERE THESE

**ETUDE DE L'EMISSION LUMINEUSE DES AVALANCHES ELECTRONIQUES
DANS DES MELANGES BINAIRES CONTENANT ESSENTIELLEMENT DU XENON**

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 5 décembre 1969 devant la Commission d'Examen

M. P. BARCHEWITZ Président

Mme F. FAYARD

MM. M. DUQUESNE

A. LANSIART

C. KELLERSHOHN

Examineurs

Je remercie vivement Monsieur le Professeur P. BARCHEWITZ qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury. Ses conseils m'ont été précieux tout au long de cette étude et ses critiques ont joué un rôle essentiel dans la clarification de cet exposé.

Je tiens à remercier également Madame le Professeur F. FAYARD qui a bien voulu juger mon travail. J'ai beaucoup apprécié d'avoir été son élève à la Faculté et je suis heureux de lui exprimer ici ma reconnaissance.

Monsieur le Professeur M. DUQUESNE s'est toujours intéressé de très près aux études que j'ai menées. Je lui sais gré d'avoir accepté de faire partie du jury.

Depuis mon entrée au C.E.N. SACLAY, je travaille sous la direction de A. LANSIART, qui m'a constamment guidé et conseillé. J'ai beaucoup profité de son expérience et de ses idées. Je suis heureux de lui exprimer ma gratitude.

Monsieur le Professeur C. KELLERSHOHN s'est toujours vivement intéressé au développement des détecteurs nouveaux. Son soutien et ses encouragements nous ont été précieux. Je le remercie d'avoir bien voulu participer à mon jury de thèse.

Ce travail a été effectué au Service d'Electronique Physique du C.E.N. SACLAY, dirigé par Monsieur J. LABEYRIE, qui m'a accordé toute sa confiance. Je lui adresse mes sincères remerciements.

G. ROUX m'a aidé pour la partie électronique de cette étude, tant dans l'élaboration des expériences que dans la rédaction de cette thèse. J.P. KETTERER a participé à la mise au point de la partie optique de l'installation. J'ai tout particulièrement apprécié leurs amicales collaborations.

Je tiens également à remercier Messieurs G. ALLARD, J.C. GAUCHER et A. SEIGNEUR pour l'aide qu'ils m'ont prodiguée au cours de la mise en oeuvre du détecteur et de son électronique associée.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551519_0029

P L A N

- INTRODUCTION	5
I - MISE AU POINT DE LA TECHNIQUE DE MESURE ET RESULTATS EXPERIMENTAUX	9
- <u>Dispositif expérimental</u>	15
A - Description du dispositif expérimental	15
B - Problèmes posés par la mesure. Choix des paramètres	28
- <u>Résultats expérimentaux</u>	33
A - Distribution en amplitude de la lumière en fonction de la longueur d'onde	33
B - Etude et analyse des spectres obtenus	36
C - Etude des contributions lumineuses en fonction de la teneur en vapeur ajoutée pour différentes vapeurs	43
D - Etude de l'influence de la concentration électronique de la tête d'avalanche sur l'allure d'un spectre	60
E - Vitesse de déplacement et mobilité des ions dans l'intervalle grille anode	60
F - Premier coefficient de Townsend dans les mélanges binaires	65
II - LES CONTINUUMS DU XENON	71
- <u>Notation atomique et moléculaire</u>	74
A - Structure atomique du xénon	74
B - Les molécules de xénon Xe_2	77
C - Ecriture spectroscopique du xénon moléculaire	84
- <u>Spectres continus</u>	87
A - Le continuum ultraviolet du xénon	89
B - Le continuum visible du xénon	92
C - L'effet du champ électrique sur la quantité de lumière émise par les gaz	99

III - ETUDE DU CONTINUUM VISIBLE - THEORIE PROPOSEE.	101
- CONCLUSION	111
- APPENDICE. Théorie des collisions et coefficient d'ionisation	113
- BIBLIOGRAPHIE.	119



ETUDE DE L'EMISSION LUMINEUSE DES AVALANCHES ELECTRONIQUES DANS DES MELANGES BINAIRES CONTENANT ESSENTIELLEMENT DU XENON

INTRODUCTION

La multiplication d'électrons dans un gaz sous l'action d'un champ électrique constant a été principalement utilisée pour l'obtention de données théoriques sur les mouvements des électrons et des ions, le premier et le deuxième coefficient de TOWNSEND, la vitesse de dérive des électrons et des ions en fonction du champ, etc... / L 9 /. Les chambres à étincelles pour les hautes énergies ont utilisé cette géométrie plan-parallèle pour visualiser la trace de particules chargées / R1 /, / R2 /, / 11 /.

Nous avons, depuis plusieurs années / 74 à 76 /, étudié l'adaptation de cette géométrie à la spectroscopie et à la visualisation de sources de rayonnements X ou γ de faible énergie.

Sous la forme classique de 2 électrodes planes parallèles, il est impossible d'obtenir des performances spectroscopiques pour deux raisons essentielles : tout d'abord la détection par effet photoélectrique dans le gaz a lieu dans tout le volume entre les 2 électrodes et, dans ce cas, l'amplification est fonction de la position du photoélectron. De plus, la détection par effet de paroi ne donne pas, dans le gaz entre les électrodes, un nombre d'électrons primaires constant pour un rayonnement monochromatique.

Nous avons séparé la fonction détection de la fonction amplification par l'adjonction d'une troisième électrode, constituée par une grille métallique transparente aux électrons. Ces 3 électrodes définissent deux espaces dont le premier sert à la détection du rayonnement. Les électrons créés dans cet intervalle par effet photoélectrique remontent le champ de collection, traversent l'électrode intermédiaire et sont multipliés dans l'espace amplification. L'avantage d'un tel système est de garder l'information spatiale, qu'il fonctionne en régime de compteur proportionnel ou en régime d'étincelle.

On peut ainsi obtenir des "images" d'objets émettant un rayonnement X.

Le rendement de détection peut être important lorsque le gaz de remplissage est le xénon qui a un numéro atomique élevé. Une vapeur polyatomique doit être ajoutée afin que de grandes amplifications électroniques puissent être atteintes. Ce phénomène est bien connu / L10 /.

Cependant, afin d'améliorer les performances de ces détecteurs et notamment d'augmenter la production de photons par électron, il était nécessaire de comprendre comment la lumière était émise dans des mélanges binaires à base de xénon. C'est le but de cette étude, la distribution spectrale de la lumière émise par une tête d'avalanche électronique n'ayant pas à notre connaissance jusqu'à ce jour été abordée.

Pour étudier spectroscopiquement la lumière émise dans des mélanges binaires à base de xénon dans les avalanches électroniques, il était nécessaire de mettre au point une technique de mesure extrêmement sensible et précise. Nous verrons dans une première partie la mise au point de cette technique et les résultats expérimentaux sur trois mélanges binaires contenant différentes teneurs de vapeur ajoutée.

Nous avons choisi trois vapeurs - le méthane, le méthylal et la diéthylamine - en raison de l'énergie de leurs potentiels d'ionisation comparée à celle des états excités et du potentiel d'ionisation du xénon.

Les résultats les plus remarquables sont les suivants :

- 1° - mise en évidence d'un spectre continu se produisant pour tous les mélanges.
- 2° - mise en évidence d'un spectre de raies identifiables au xénon, mais d'autant moins important lorsque le potentiel d'ionisation de la vapeur ajoutée est plus faible.

L'augmentation de la lumière en présence d'un champ électrique étant directement liée au nombre d'électrons dans la tête d'avalanche, nous avons complété cette première partie par l'étude théorique de la multiplication électronique, pour une distribution donnée en énergie des électrons dans l'avalanche, et nous l'avons comparée aux résultats expérimentaux.

Les résultats de la première partie nous ont conduit à étudier la théorie des mécanismes de création des continuums dans le xénon. Le xénon est responsable de deux continuums d'émission l'un dans l'ultraviolet, l'autre dans le visible. Si le premier a reçu une explication théorique par Y. TANAKA, le second a fait l'objet de nombreuses tentatives d'explication, que nous avons rapidement passé en revue.

Nous présentons ces données dans une deuxième partie.

Aucune des tentatives d'explication du continuum visible émis par le xénon ne nous a paru pouvoir s'appliquer à notre cas. De plus les informations données par la première partie

nous permettaient de penser que les raies optiques et le continuum visible pouvaient être dissociés. Nous avons alors cherché à dissocier les causes du continuum visible et du continuum ultraviolet : dans le xénon pur, il est possible d'obtenir le continuum visible sans présence notable d'états excités du xénon.

Cette étude fait l'objet d'une troisième partie, dans laquelle nous proposons pour expliquer le continuum visible émis par le xénon une interaction directe des électrons sur les "molécules de xénon".

PREMIERE PARTIE

I

MISE AU POINT DE LA TECHNIQUE DE MESURE ET RESULTATS EXPERIMENTAUX

Dispositif expérimental

Résultats expérimentaux

Le problème consiste à obtenir l'émission lumineuse d'une avalanche électronique et à en étudier la distribution spectrale pour divers mélanges binaires à la pression atmosphérique.

Les électrons de la trace photoélectrique créée par un rayonnement X de 27 keV de ^{125}I sont multipliés et donnent naissance à une avalanche électronique, dont on contrôle le nombre de porteurs. Le diamètre de la tête d'avalanche est d'environ 1 mm pour un nombre d'électrons compris entre 10^7 et 10^8 . Des estimations antérieures évaluent le nombre de photons par électron à 10^{-3} , en supposant une énergie moyenne de photon de 3 eV.

Ces 10^4 à 10^5 photons sont envoyés sur la fente d'entrée d'un monochromateur à réseau. Etant donné l'ouverture de cet appareil et la largeur de sa fente d'entrée, quelques photons par avalanche, pour toute l'étendue spectrale, vont tomber par la fente de sortie sur la photocathode d'un photomultiplicateur employé comme compteur de photons / 70 / / 103 / 104 /.

C'est pourquoi, en utilisant le réseau, le nombre des impulsions recueillies à l'anode est alors proportionnel au nombre de photons atteignant la photocathode, donc également à celui des photons émis par avalanche. Toutes ces impulsions correspondent à un photoélectron. Il est nécessaire de distinguer entre ceux-ci et les impulsions du bruit de fond. Des coïncidences entre l'impulsion anodique du photomultiplicateur et le signal électronique donné par l'avalanche ont permis cette discrimination. Le temps de recouvrement des signaux en coïncidence est d'environ 70 ns. L'utilisation d'un photomultiplicateur à faible bruit de fond et d'une enceinte réfrigérée à -25°C ont permis de rendre négligeable le taux de coïncidences fortuites.

Les informations en coïncidence, dont le nombre est proportionnel au nombre d'avalanches par seconde, sont envoyées sur un enregistreur dont le défilement est lié à la vitesse de rotation du réseau. Une remise à zéro automatique de l'enregistrement toutes les minutes permet d'obtenir une représentation à l'aide d'intervalles de longueur d'onde dont la largeur dépend de la vitesse de rotation du réseau.

Nous avons utilisé une source radioactive collimatée sous la forme d'un fin pinceau de rayons X. Le nombre d'avalanches dont la lumière tombe dans la fente du spectromètre et le nombre total d'avalanches sont très voisins ; ainsi on ne sature pas le détecteur à gaz et on diminue encore le taux de coïncidences fortuites.

- DISPOSITIF EXPERIMENTAL

A - DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL

- L'appareillage

- 1 - Une source de rayonnement X
- 2 - Le détecteur : la chambre à avalanches
- 3 - L'optique de couplage
- 4 - Le monochromateur Jarrel-Ash
- 5 - Les réseaux
- 6 - Le photomultiplicateur
 - a) Performances du photomultiplicateur
 - b) Spectre des photoélectrons et bruit de fond
- 7 - L'enregistreur

- L'électronique associée

- 1 - L'électronique associée au détecteur
 - a) Les tensions
 - b) La chaîne de mesure des charges
 - c) La chaîne d'attaque du tiroir coïncidence
- 2 - L'électronique associée au photomultiplicateur
- 3 - L'électronique et le circuit de coïncidence
- 4 - L'électronique de mise en oeuvre des résultats
Electronique associée au défilement du Jarrel-Ash

B - PROBLEMES POSES PAR LA MESURE - CHOIX DES PARAMETRES.

- DISPOSITIF EXPERIMENTAL

A - DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL

- L'appareillage

1 - La source de rayonnement X

Nous avons utilisé une source collimatée de quelques millicuries d'iode 125. La section du collimateur en plomb est de 7 x 1 mm et la hauteur est de 50 mm ; on a ainsi un fin pinceau de quelques $10^4 X$ par seconde, d'énergie moyenne 27,2 keV.

2 - Le détecteur

Les 3 électrodes planes et parallèles ont un diamètre utile de 25 mm. Figure 1.

La fenêtre d'entrée est un disque d'aluminium de 0,5 mm d'épaisseur. La cathode est isolée de la fenêtre d'entrée par une rondelle en téflon et est constituée par un tamis métallique G_1 en inox - diamètre des fils 40 μ , vide de maille 125 μ . La transparence optique de cette grille est environ 60 % et la transparence aux rayons X de 27,2 keV de l'iode 125 de l'ensemble fenêtre d'entrée - cathode a été mesurée : elle est de 68 %.

La grille intermédiaire constituée par le tamis G_1 définit l'intervalle de détection avec la cathode : la distance grille-cathode est de 2 cm.

L'anode constituée par le tamis G_1 définit, avec la grille, l'intervalle d'amplification qui est de 4 mm.

Le hublot de sortie est en suprasil.

- Rendement du détecteur

Le rendement de détection - nombre d' X interagissant par effet photoélectrique sur les atomes des 2 cm de l'espace de détection divisé par le nombre d' X de la source sortant du collimateur - est de l'ordre de 10 %.

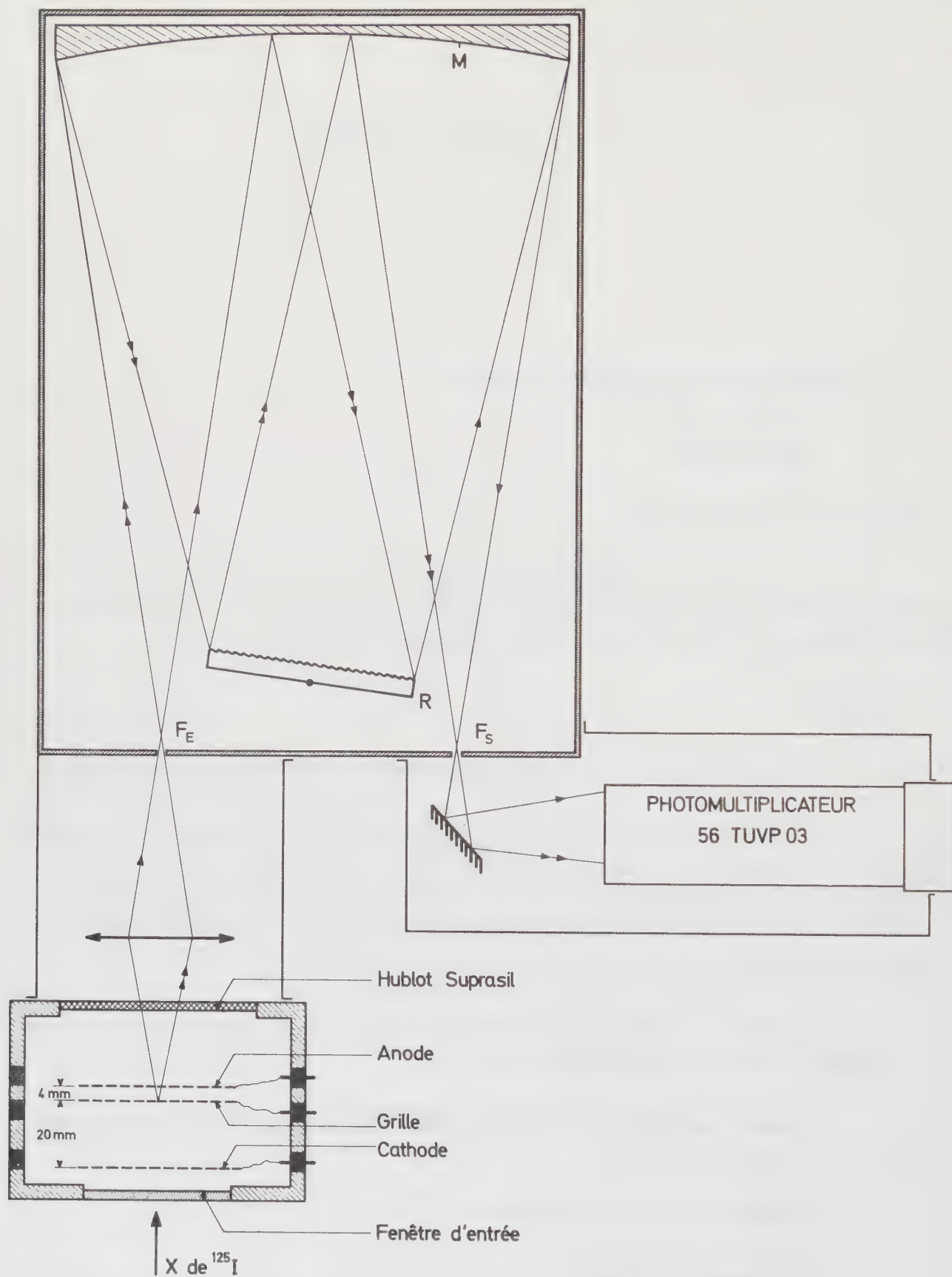


Fig.1_Schéma optique de l'installation

On dispose ainsi de $5 \text{ à } 7.10^3$ avalanches par seconde. Compte tenu de la longueur de la trace du photoélectron dans l'intervalle de détection et de son orientation, compte tenu de la diffusion des électrons, on peut admettre que la surface lumineuse de la source dans le plan de l'anode est de $9 \times 3 \text{ mm} / 87 /$.

Des estimations / 90 / suggèrent que le nombre de photons par électron dans une tête d'avalanche est de l'ordre de 10^{-3} . Ainsi pour une avalanche de 10^7 porteurs, nous disposons d'environ 10^4 photons d'une longueur d'onde moyenne de $4\ 500 \text{ Å}$.

3 - L'optique de couplage

Elle est constituée par une lentille en suprasil de focale 50 mm et de diamètre 29 mm. Le positionnement de la lentille est donné sur la figure 1. Dans ces conditions, le grandissement dans le plan de fente d'entrée du monochromateur est de 1,3 pour une tête d'avalanche au voisinage de l'anode. Les informations lumineuses sont donc contenues dans un rectangle de $4 \times 12 \text{ mm}$ situé sur la fente. L'ouverture de la lentille étant beaucoup plus grande que celle du spectromètre, nous ne considérons que cette dernière.

Pour une ouverture de fente de 400μ , nous n'aurons que le 1/10 des informations reçues sur la fente dans l'ouverture du spectromètre.

4 - Le monochromateur JARREL-ASH : spectromètre EBERT 0,5 m

C'est un spectromètre à réseau ouvert à $f/8,8$. Le miroir M a 150 mm de diamètre et une distance focale de 500 mm. La fente d'entrée et la fente de sortie sont couplées ; leur largeur est variable de 10μ à 400μ et leur hauteur est réglable de 2 à 20 mm. Pour compenser les aberrations introduites par le miroir, les fentes sont courbes et épousent la section de la surface focale tangentielle du miroir par le plan des fentes. Le système optique est représenté sur la figure 1 / 115 /.

La lumière entre par la fente " F_E ", tombe sur le miroir "M" après avoir été collimatée et se réfléchit vers le réseau carré "R". La lumière diffractée est réfléchiée vers le miroir "M" qui la renvoie et la focalise sur la fente sortie " F_S ". La longueur d'onde de la lumière tombant sur la fente de sortie est changée simplement en tournant le réseau "R" autour de son axe.

Le spectromètre comporte 8 vitesses de défilement automatique entre 500 Å/mn et 2 Å/mn et la longueur d'onde est affichée directement en angströms sur un compteur.

- Ouverture du monochromateur

L'ouverture numérique du système s'écrit :

$$n = \frac{f}{2 \sqrt{\frac{hw \cos i}{\pi}}} \quad \text{où } i \text{ est l'angle de "blaze" du réseau, } hw \text{ sa surface et } f \text{ la focale du miroir.}$$

Le réseau est un carré de 50 x 50 mm et l'angle de "blaze" est 6,5°. On a ainsi
 $n = 8,85 / 61 /$.

5 - Les réseaux

Nous avons utilisé deux types de réseaux :

- un réseau R_1 "blazé" à 1 900 Å comportant 1 180 traits par mm, un angle de taille de 6,5°,
 - un réseau R_2 "blazé" à 5 000 Å comportant 1 180 traits par mm, un angle de taille de 17,2°.
- Ce réseau R_2 a un domaine d'utilisation compris entre 3 000 Å et 8 500 Å.

Le pouvoir de résolution théorique est défini par :

$$R = \frac{\lambda}{d \lambda} = NK$$

où K est un entier donnant l'ordre de dispersion et N est le nombre de traits. Pour R_1 et R_2 , il y a 1 180 traits/mm et $L = 50$ mm.

Pour le 1er ordre $K = 1$, et $R = \frac{\lambda}{d \lambda} = 59\,000 \rightarrow$ pour $\lambda = 5\,000 \text{ Å}$, on a
 $d \lambda = 0,085 \text{ Å}$.

Pratiquement, la fente minimum utilisable du spectromètre est de 10μ et le pouvoir de résolution est de $0,16 \text{ Å}$.

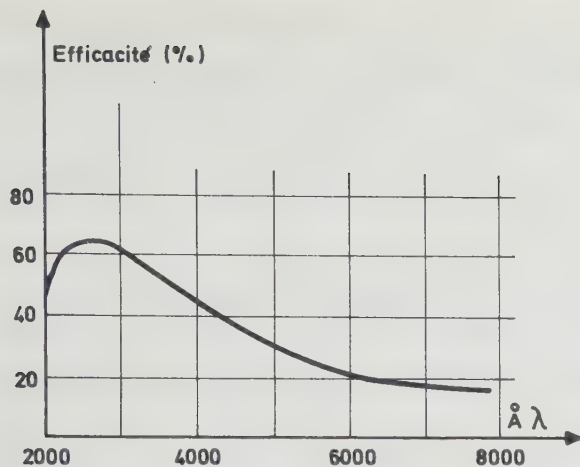
Mais, dans nos conditions expérimentales, la fente source utilisée est toujours voisine du maximum, c'est-à-dire 400μ , afin de collecter le maximum de lumière. Et dès que la largeur de la fente source devient grande, c'est elle seule qui conditionne le pouvoir de résolution. La figure 3 montre la résolution du spectromètre EBERT en fonction de la largeur de la fente. Cette mesure a été faite à l'aide d'une raie d'une lampe à vapeur de mercure sous basse pression.

Il faut noter enfin que la réponse des réseaux n'est pas constante en fonction de la longueur d'onde et la figure 2 en donne les caractéristiques pour les deux réseaux utilisés / 127 /.

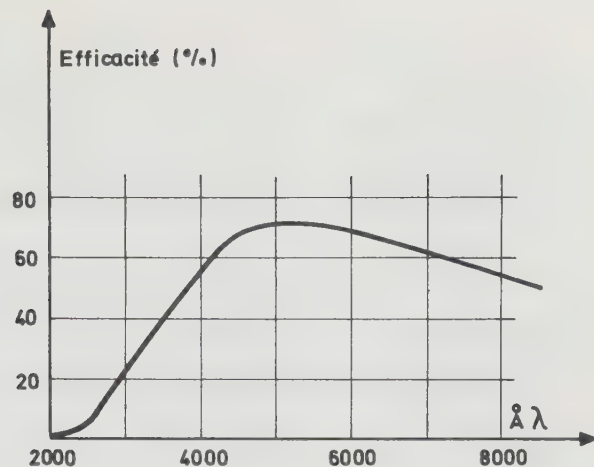
6 - Le photomultiplicateur

a) Performances

Nous avons utilisé un photomultiplicateur RADIOTECHNIQUE 56 TUVPO3 ayant un gain de 10^8 à 1 950 V, un courant d'obscurité de 40 nA à 1 950 V et une sensibilité de photocathode de 15 mA/W à $6\,980 \pm 70 \text{ Å}$.



Réseau R₁ - 1180 traits/mm (1900 Å)



Réseau R₂ - 1180 traits/mm (5000 Å)

Fig.2_Coefficient de réflexion des 2 réseaux en fonction de la longueur d'onde

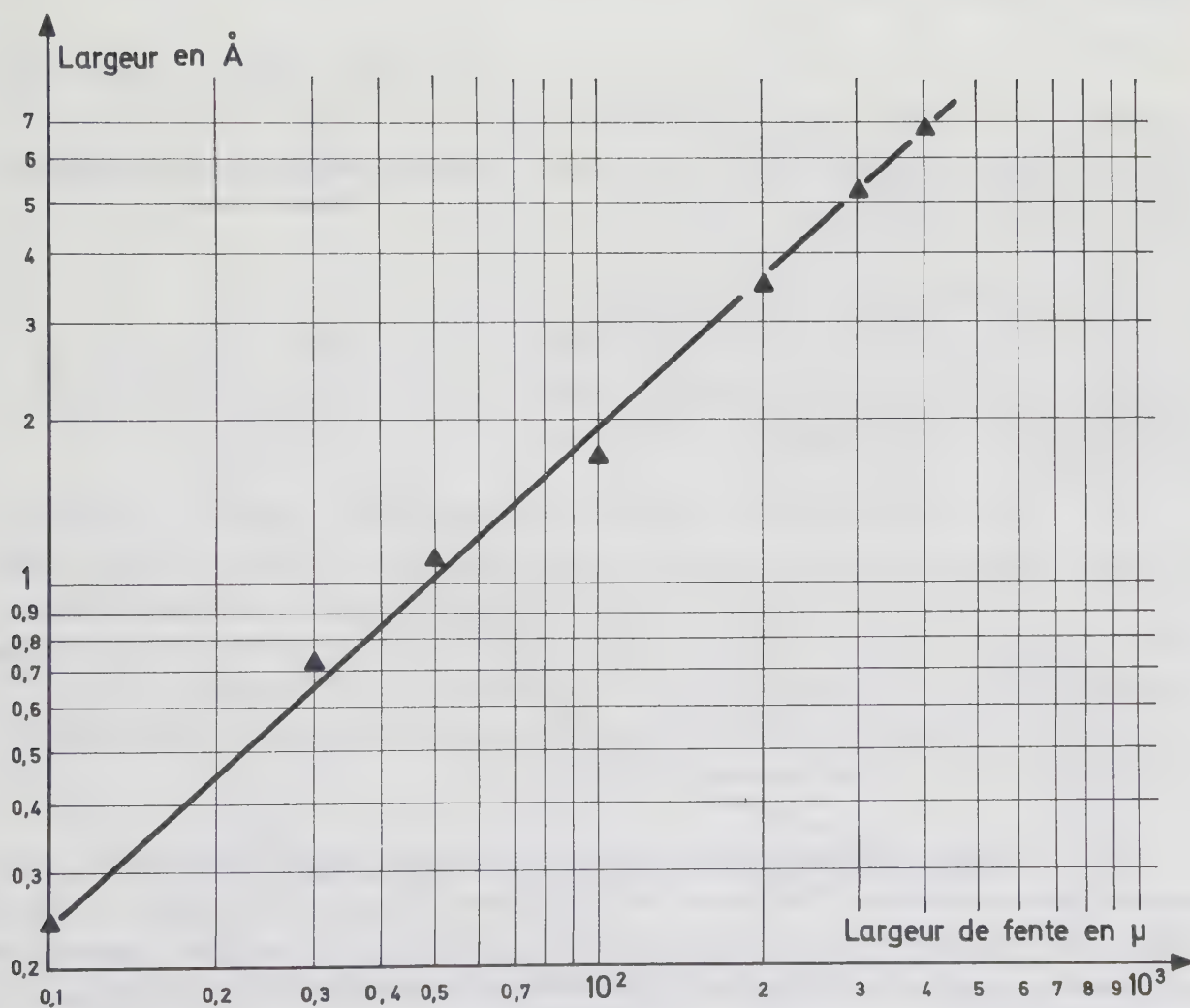


Fig.3_Largeur à mi-hauteur de la raie 4460 Å du Hg en fonction de la largeur de fente

Ce tube est un photomultiplicateur à réponse rapide possédant une photocathode S20 (Sb-Na-K-Cs). La sensibilité de cette photocathode est définie par le rapport entre l'intensité du courant photoélectrique émis et la puissance lumineuse reçue. Elle est exprimée en A/W. Sur la courbe figure 4a, nous avons figuré cette courbe de sensibilité. Cette mesure a été faite à notre demande par la Société RADIOTECHNIQUE / 9 / , / 35 / .

La figure 4b montre la variation du gain et du courant d'obscurité en fonction de la tension / 9 / . Nous avons choisi + 1 700 V, tension correspondant au meilleur rapport signal sur bruit. Nous pouvons utiliser ce gain relativement faible de $0,85.10^7$ grâce aux performances du préamplificateur à large bande, à grande impédance d'entrée et à faible bruit. La haute tension utilisée est positive (MHT 30). En effet, dans le cas d'une alimentation du photomultiplicateur en - HT, le simple fait de couper la HT et de la remettre, sans avoir éclairé la photocathode, provoque un accroissement considérable de l'émission de photocathode. Deux secondes après la remise de la HT, le bruit est augmenté d'un facteur 1 000 et il faut environ 1 heure pour que l'émission reprenne sa valeur normale / 8 / .

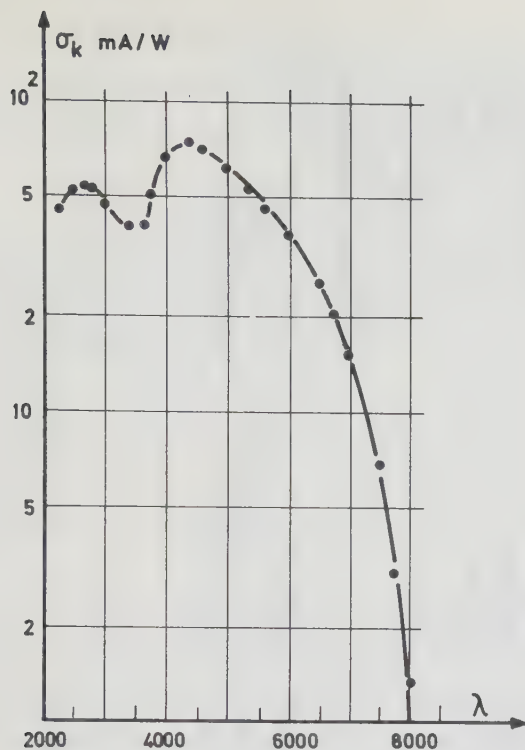
Nous avons pris soin de garder toujours le photomultiplicateur à l'obscurité. En effet, après un séjour à la lumière du jour, il faut attendre plusieurs jours pour que le bruit se stabilise. L'activation du bruit de la couche trialcaline présente une très grande sensibilité à la lumière environ 30 fois supérieure à celle de la couche Cs₃Sb.

b) Spectre des photoélectrons uniques et bruit de fond / 34 /

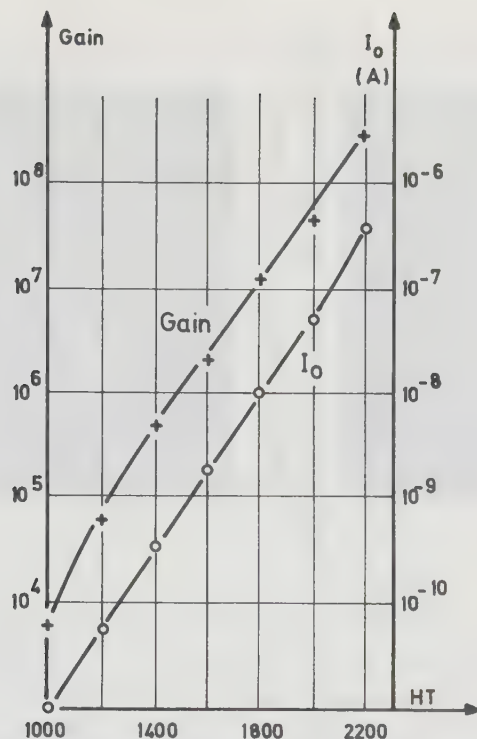
Le spectre de bruit du photomultiplicateur a pour origine les impulsions de bruit dont la distribution en amplitude et dans le temps est absolument erratique. Ces impulsions de bruit se classent en deux catégories.

Les électrons individuels venant par l'optique d'entrée, en amont du multiplicateur, donnent naissance à des impulsions dont la distribution s'apparente à un spectre d'électron unique. Ces électrons sont probablement dus à l'émission thermoélectrique ou à l'émission de champ de la photocathode. De plus, les ions résiduels par bombardement sur la cathode, les microclaquages, les scintillations dans la paroi par suite de la radioactivité du verre (⁴⁰K) peuvent constituer d'autres causes. La seconde partie est due à des impulsions qui naissent dans le multiplicateur et dont l'amplitude relative est beaucoup plus faible.

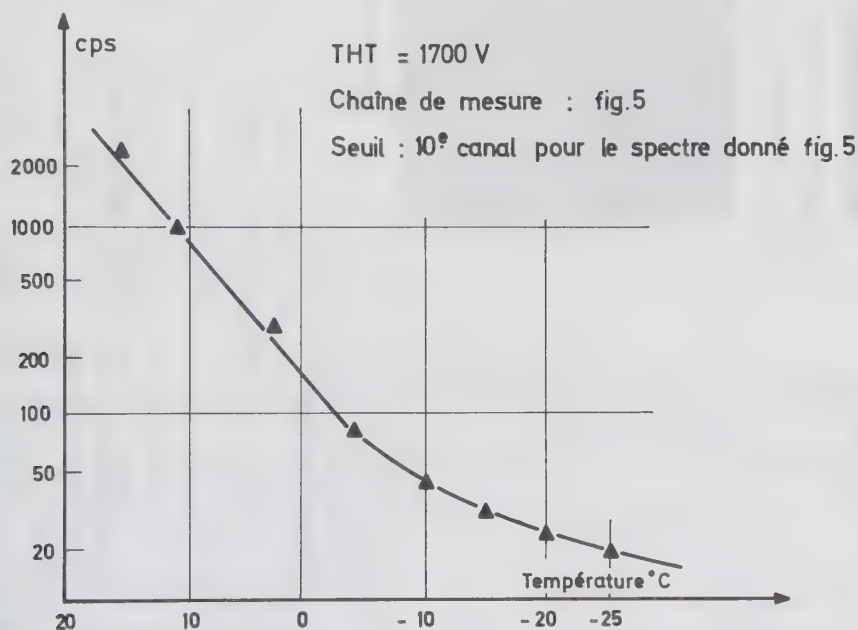
La figure 5 montre le spectre de bruit du photomultiplicateur 56 TUV 03 / 110 / . On distingue sur ce spectre la distribution des impulsions des électrons uniques issus de la photocathode et de l'optique d'entrée de la distribution des impulsions à faible amplitude originaires du multiplicateur. Sur la figure 5, nous avons représenté la chaîne électronique de mesure pour obtenir un tel spectre.



a) Sensibilité de la photocathode en fonction de la longueur d'onde



b) Gain et courant d'obscurité en fonction de la HT



c) Bruit de fond du photomultiplicateur en fonction de la température

Fig. 4 - Performances du photomultiplicateur 56 TUV P 03

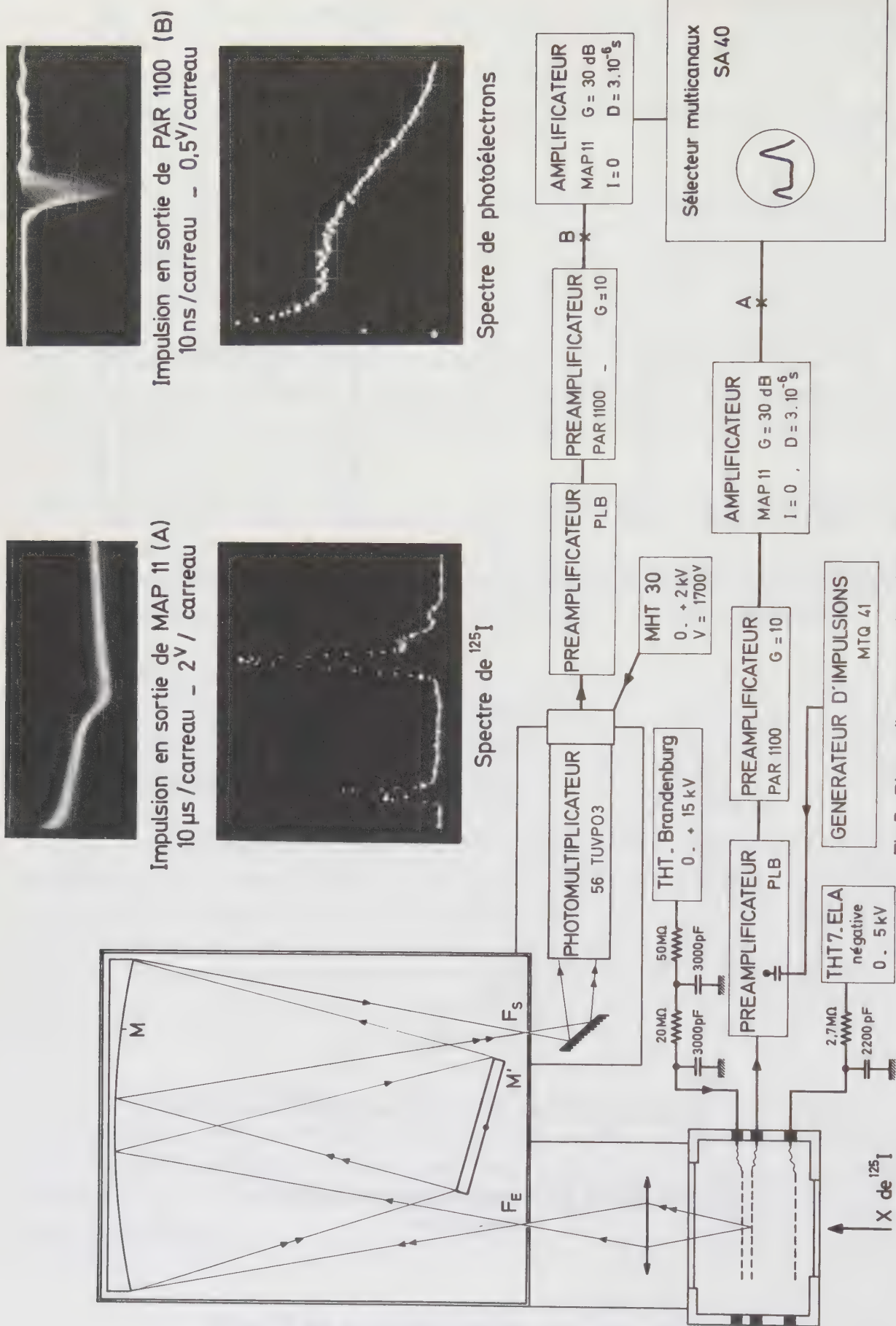


Fig. 5. Bloc - diagramme des 2 voies

- VOIE DU SIGNAL ELECTRIQUE
- VOIE DU SIGNAL OPTIQUE

Etant donné que, par le principe de la mesure, le photomultiplicateur doit travailler au niveau du photoélectron unique, il est nécessaire de diminuer au maximum le bruit de fond afin de diminuer le taux de coïncidences fortuites.

Le système de refroidissement du photomultiplicateur nous a permis de travailler dans une enceinte à -25°C . Il est constitué par un refroidisseur thermoélectrique. Un blindage en mu-métal incorporé permet de ne pas être perturbé par des champs magnétiques. La gamme de température utilisable est comprise entre 15°C et -25°C et la stabilité de la température au niveau de la photocathode du photomultiplicateur est $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$. On peut suivre l'évolution du bruit de fond en fonction du temps avec le système de refroidissement. Une thermistance étalonnée au préalable en température et placée au voisinage de la photocathode nous a permis de suivre parallèlement l'évolution de la température du système en fonction du temps.

La courbe de la figure 4c donne ainsi, pour le photomultiplicateur 56 TUV 03 utilisé, le bruit de fond en fonction de la température au voisinage de la photocathode. Le bruit de fond est ainsi divisé par 100 en utilisant un système de refroidissement. De plus, la sensibilité de photocathode n'est pas modifiée pour une telle température / 4 /.

7 - Un enregistreur graphique

Les résultats sont enregistrés sur un enregistreur potentiométrique, du type Speedomax "MECI", de sensibilité 2 mV et dont la vitesse de défilement est constante.

La figure 5bis présente une photographie de l'installation complète.

L'électronique associée

1 - L'électronique associée au détecteur (figure 5)

a) Les tensions.

Une haute tension positive réglable (0, + 15 KV) est utilisée pour l'espace amplification. Une haute tension négative réglable (0, - 5 KV) permet de faire varier la tension sur l'espace détection indépendamment de la tension sur l'espace amplification.

b) La chaîne de mesure des charges

Le signal est prélevé sur la grille du détecteur et attaque successivement un préamplificateur à large bande à grande impédance d'entrée et à faible bruit / 43 /, un préamplificateur rapide (impédances d'entrée et de sortie $50\ \Omega$. Gain 1 000) et enfin un tiroir d'amplification proportionnelle d'impulsions dont la bande passante est réglable à l'aide de cellules RC. Les signaux de cette chaîne sont traités par un analyseur multicanaux possédant 400 canaux d'analyse.

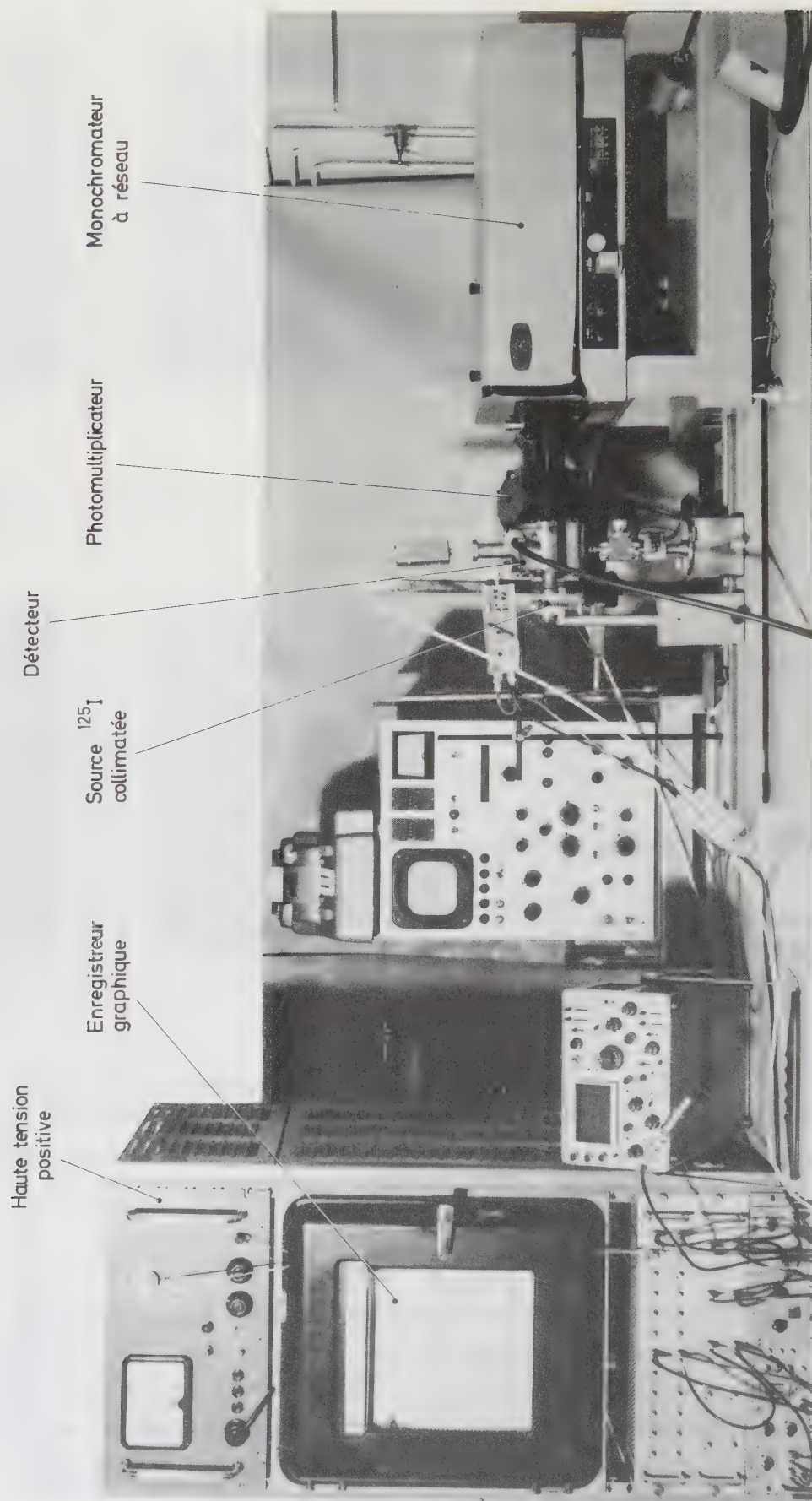


Fig. 5^{bis} - Photographie de l'installation

Pour la mesure du nombre de charges, on utilise un générateur d'impulsions que l'on a étalonné. Un échelon de tension V_i est produit par ce générateur : le temps de montée de l'impulsion (10 % - 90 %) est inférieur à 3 ns et la constante de temps de la descente exponentielle est de l'ordre de 250 μ s. Un potentiomètre à 10 tours avec 100 divisions par tour permet d'ajuster la tension avec précision. La stabilité de la tension pour une variation de ± 10 % de la tension nominale du réseau est $\leq 5 \cdot 10^{-6}$. Sur le préamplificateur à large bande, on a envoyé cet échelon de tension à travers une capacité de liaison très faible (~ 1 pF) et on a étalonné en charges le générateur de tension associé à cette capacité par comparaison avec le nombre de charges créées par une source α d' ^{241}Am (5, 476 MeV) dans un détecteur à semi-conducteur au silicium placé devant le même préamplificateur.

A titre d'exemple, pour une source d' ^{125}I , 10^7 électrons dans la tête d'avalanche donnent en sortie de l'amplificateur les signaux donnés figure 5, pour un gain de 30 dB (intégration : $I = 0$; différentiation : $D = 3 \cdot 10^{-6}$ s). Ces signaux sont envoyés sur l'analyseur d'amplitudes et donnent le spectre classique de l' ^{125}I - figure 5 - pour un détecteur à gaz fonctionnant en régime proportionnel.

c) La chaîne d'attaque du tiroir coïncidence

Pour la commande des circuits de coïncidence, nous devons mettre en forme le signal électronique prélevé sur la grille. Etant donné que nous nous intéressons au moment où les électrons de la tête d'avalanche sont dans le gaz au voisinage de l'anode, nous avons différencié l'impulsion de façon à ne garder que le signal électronique. Cette différentiation s'effectue en recueillant le signal sur une résistance de quelques $k\Omega$ placée entre la grille et la masse.

L'allure du signal électronique $G = 1\ 000$ obtenu à la sortie de la voie rapide est donnée figure 5. Ce signal attaque le discriminateur rapide type MDR 40. Cet élément d'électronique rapide est destiné à mettre en forme les impulsions incidentes dont l'amplitude est supérieure à un seuil fixé. Les signaux issus de ce discriminateur ont une amplitude fixe et une durée réglable par câble (figure 6). Nous avons choisi une durée de 70 ns environ. Un potentiomètre hélicoïdal à 10 tours permet le réglage du seuil de - 100 mV à 2V.

Afin d'éviter des redéclenchements multiples du discriminateur à partir d'une même impulsion, un tiroir retard et de durée variable - MDRV 40 - commandé par l'impulsion à analyser fournit une impulsion de durée 10 μ s qui commande la fermeture du discriminateur pendant ce temps.

La sortie comptage lent du tiroir discriminateur attaque un tiroir intégrateur - et permet d'afficher en permanence le taux de comptage de la source X.

2 - L'électronique associée au photomultiplicateur

Le photomultiplicateur travaille au niveau du photoélectron unique. La figure 5 montre l'impulsion de photoélectrons à la sortie de la chaîne d'amplification rapide obtenue à l'aide d'un oscilloscope TEKTRONIX 581. Cette impulsion attaque un tiroir discriminateur rapide dont le redéclenchement est limité par un tiroir retard MDRV 40, comme pour le signal de l'avalanche électronique. La durée du signal rapide est fixée par une ligne à retard de 10 ns.

Le taux de comptage est obtenu à l'aide d'un intégrateur attaqué par le signal de "comptage lent" du MDR 40. Le seuil est réglé de telle façon que les photoélectrons uniques soient comptés avec l'efficacité maximale compatible avec le spectre de bruit.

3 - L'électronique et le circuit de coïncidence

Les signaux issus des deux modules discriminateurs rapides MDR 40 sont représentés figure 6. Le signal de la voie "avalanche électronique" venant du détecteur 3 électrodes a été retardé de 35 ns pour tenir compte du temps de transit des électrons dans le photomultiplicateur / 110 /.

Ces signaux attaquent le module à coïncidence rapide à deux voies MCR 2V 40.

Quand les deux signaux apparaissent simultanément sur les entrées 1 et 2, le seuil de la mise en forme est dépassé et il apparaît respectivement, sur la sortie "coïncidence" un signal calibré en amplitude de - 700 mV sur une charge de 50Ω et dont la durée est égale au temps de recouvrement des signaux mis en coïncidence (figure 6), et sur la sortie "comptage lent" un signal que nous allons exploiter directement pour l'impression des résultats.

4 - Electronique de mise en oeuvre des résultats. Electronique associée au défilement du monochromateur

Nous disposons d'un signal (figure 6) correspondant à l'émission d'un certain nombre de photons d'une longueur d'onde donnée créés au cours d'une avalanche électronique. Le réseau du spectromètre défile à une vitesse correspondant à $2 \text{ \AA} / \text{mn}$. Nous prendrons la minute comme unité de temps car il est illusoire, dans les conditions expérimentales présentes, d'espérer avoir suffisamment d'informations dans un $\Delta\lambda = 2 \text{ \AA}$ pour prendre une unité de temps plus courte. Nous devons donc totaliser pendant 1 minute les informations en coïncidence, les enregistrer, remettre très rapidement à zéro le totalisateur d'impulsions, le spectromètre ayant un défilement continu, et recommencer un nouveau cycle de $2 \text{ \AA}$. Ce rôle est joué par un tiroir totalisateur d'impulsions MTI 10 associé à un enregistreur graphique et un circuit extérieur comportant un ensemble programmeur de durées (horloge + tiroir programmeur).

L'enregistreur graphique a un défilement réglé à $0,84 \text{ mm/mn}$, qui permet de donner une impression de continuité satisfaisante en observant les spectres. La mise en route

simultanée du défilement du réseau et de la remise à zéro du totalisateur se fait manuellement. L'échelle en ordonnée sur l'enregistreur graphique correspond à 4 gammes 0-100, 0-500, 0-2 000, 0-10 000 présélectionnées sur le totalisateur suivant le nombre de coups à enregistrer.

B - PROBLEMES POSES PAR LA MESURE. CHOIX DES PARAMETRES

Nous disposons d'une source lumineuse de quelques milliers d'avalanches par seconde émettant chacune, dans nos conditions expérimentales, environ 10^4 photons d'une longueur d'onde moyenne 4 500 Å. Etant donné la transmission approximativement égale à 10^{-4} du dispositif optique, il "tombe" en moyenne 1 photon par avalanche sur la photocathode du tube quand on a placé un miroir à la place du réseau. Le rendement quantique de la photocathode étant voisin de 0,2, on dispose donc quelques centaines d'impulsions par seconde à la sortie du photomultiplicateur.

D'autre part, la lumière de toutes ces avalanches, malgré la forme de la source, "n'entre" pas par la fente du spectromètre. Cette perte est due à la source non infiniment fine ($e = 1$ mm) et à la longueur de la trace du photoélectron, dans l'intervalle grille-cathode.

Nous avons choisi le réglage donnant 10^7 électrons dans la tête d'avalanche. Dans ces conditions, le nombre d'impulsions du photomultiplicateur est compris entre 0,07 et 0,05 impulsion par avalanche électronique selon le gaz de remplissage pour tout le spectre en longueur d'onde. Si on met en coïncidence, toujours en gardant le miroir, les avalanches électroniques et les avalanches "lumineuses", on obtient, dans les conditions de réglages choisies pour enregistrer les résultats, un nombre de coups en coïncidence par seconde N_C inférieur au nombre d'avalanches lumineuses par seconde N_L .

On peut toutefois obtenir $N_C = N_L$ en comptant toutes les impulsions de la voie électrique au lieu de mettre un seuil pour ne compter que les impulsions du pic photoélectrique en éliminant le temps mort de $10 \mu s$ mis après chaque impulsion de la voie électrique afin d'éviter des déclenchements parasites, et enfin en augmentant à 100 ns le créneau de 50 ns correspondant à l'analyse de l'avalanche électrique. Mais cette augmentation entraîne une croissance du taux des coïncidences fortuites.

Nous avons choisi de mettre un seuil de façon à connaître la concentration électronique de la tête d'avalanche, d'imposer un temps mort fixe après chaque avalanche de façon à éviter le redéclenchement du discriminateur par des phénomènes électriques parasites (étant donné la durée des expériences), et de ne considérer que 70 ns autour de l'instant du maximum de concentration électronique pour éliminer pratiquement les coïncidences fortuites.

Dans les conditions choisies, $\frac{N_C}{N_L} \sim 0,8 \text{ à } 0,9$.

Toutefois, pour de faibles teneurs en diéthylamine (5 torrs) dans le mélange xénon-diéthylamine, ce rapport peut atteindre 0,5 pour diverses raisons. Tout d'abord, le temps de transit des électrons dans l'intervalle grille-anode est plus élevé que pour les mélanges avec CH_4 et $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$ et la diffusion des électrons entraîne une concentration électronique plus faible dans la tête d'avalanche qui est plus étendue.

Nous avons ainsi uniformisé les conditions électroniques pour tous les mélanges gazeux choisis. Modifier les réglages à chaque mélange ne nous a pas paru simplifier les éléments de comparaison, étant donné les conditions expérimentales choisies. Nous avons toutefois pris soin de vérifier que dans les conditions de réglage électronique où $N_C = N_L$, le rapport des amplitudes des raies et du continuum - que nous attribuerons à des causes différentes - n'est pas modifié, par rapport à celui des conditions de réglage choisies pour toutes les mesures.

- RESULTATS EXPERIMENTAUX

A - DISTRIBUTION EN AMPLITUDE DE LA LUMIERE EN FONCTION DE LA LONGUEUR D'ONDE

a) Allure des spectres

- 1 - Les raies
- 2 - Le continuum
- 3 - Stabilité et reproductibilité des mesures

B - ETUDE ET ANALYSE DES SPECTRES OBTENUS

a) Statistique des mesures

- 1 - Fluctuation du nombre d'informations pendant 1 minute
- 2 - Cas d'une bande de longueur d'onde
- 3 - Cas d'une raie se superposant au continuum

b) Transcription des résultats

c) Essai d'évaluation de la largeur naturelle des raies

C - ETUDE DES CONTRIBUTIONS LUMINEUSES EN FONCTION DE LA TENEUR EN VAPEUR AJOUTEE POUR DIFFERENTES VAPEURS

a) Choix des vapeurs

b) Le méthane

c) Le méthylal

d) La diéthylamine

e) Remarques

D - ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA CONCENTRATION ELECTRONIQUE SUR L'ALLURE D'UN SPECTRE

E - VITESSE DE DEPLACEMENT ET MOBILITE DES IONS DANS L'INTERVALLE GRILLE ANODE

F - PREMIER COEFFICIENT DE TOWNSEND DANS LES MELANGES BINAIRES

- RESULTATS EXPERIMENTAUX

A - DISTRIBUTION DE L'EMISSION LUMINEUSE EN FONCTION DE LA LONGUEUR D'ONDE

a) Allure des spectres

Pour un mélange de 40 torrs de méthylal et 720 torrs de xénon, la figure 7 montre la distribution de l'émission lumineuse en fonction de la longueur d'onde, pour un défilement du spectromètre de $20 \text{ Å}/\text{mn}$, correspondant à une mesure en 325 mn. La largeur des fentes du spectromètre est de 400μ ; il lui correspond une largeur à mi-hauteur pour une raie fine d'environ 7 Å .

On constate la présence d'un spectre continu auquel se superpose un spectre de raies. Chaque trait correspond à l'enregistrement d'un nombre de coups en coïncidence comptés pendant une minute. Une minute correspond à un défilement de 20 Å . Dans ces conditions, l'enregistrement peut masquer des raies de quelques angströms de largeur.

La figure 8 montre, pour le mélange xénon (730 torrs) - méthane (30 torrs) un enregistrement de deux bandes de longueur d'onde à la vitesse de $2 \text{ Å}/\text{mn}$. Les raies se détachent bien sur le fond continu.

La vitesse de $2 \text{ Å}/\text{mn}$ est la vitesse de défilement la plus lente de l'appareil ; à cette vitesse, pour chaque trait enregistré, la contribution du continuum dans une raie diminue et la probabilité de détecter une raie augmente. On pourrait diminuer la largeur de fente pour augmenter encore la résolution. Cependant, à vitesse constante, le nombre de coups enregistrés par minute pour un $\Delta\lambda$ donné diminue et l'expérience nous montre que l'optimum se situe autour de $300 \text{ à } 400 \mu$ de largeur de fente. Des estimations faites sur des raies du spectre obtenu, il ressort que celles-ci ont une largeur à mi-hauteur de l'ordre de 4 Å .

Pour les figures 7 et 8, le nombre d'avalanches lumineuses donné par la source était d'environ 5.10^3 par seconde et le nombre d'électrons dans la tête d'avalanche de $2,5.10^7$.

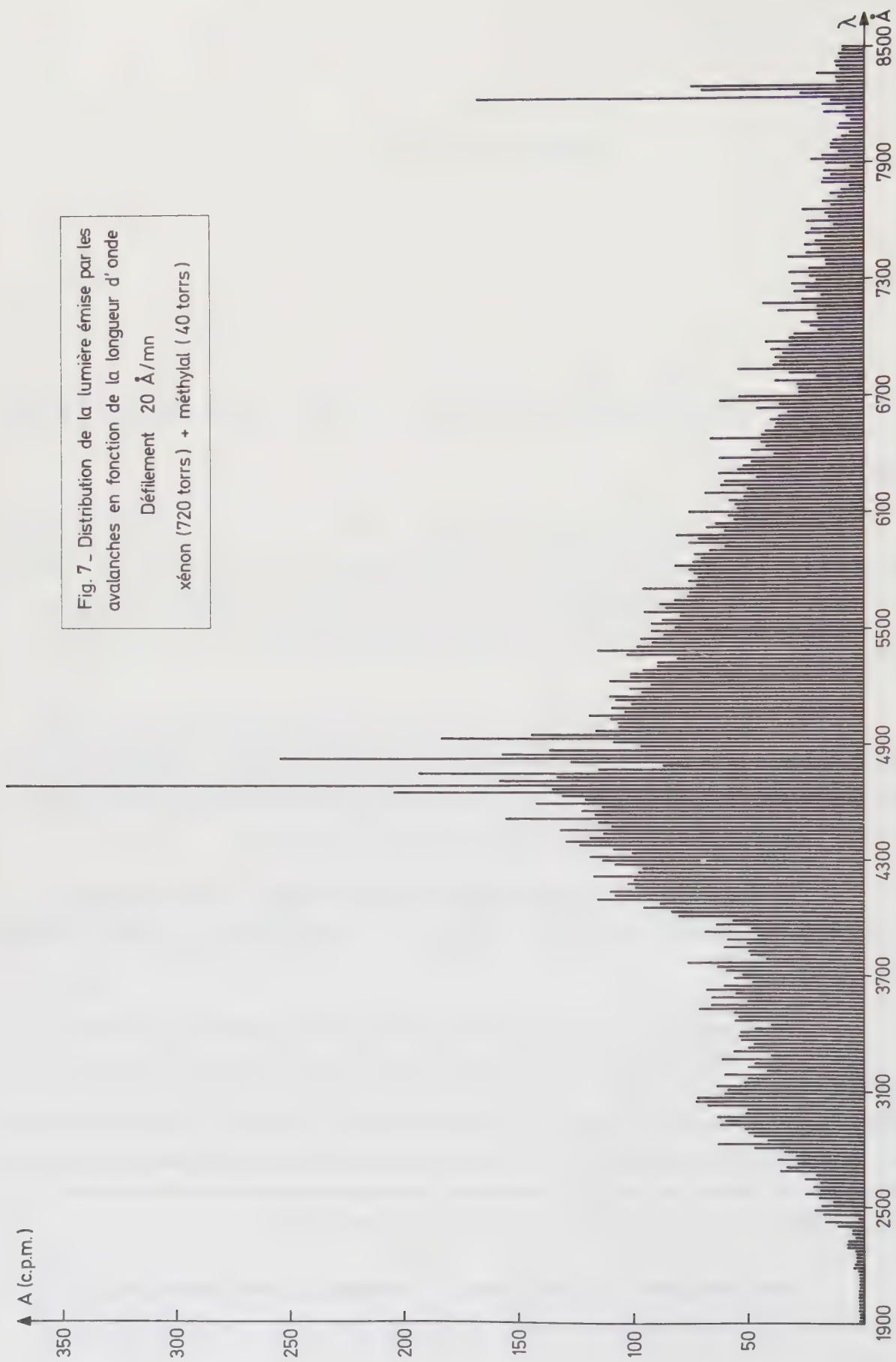


Fig. 7 _ Distribution de la lumière émise par les
avalanches en fonction de la longueur d'onde
Défilement 20 Å/mn
xénon (720 torrs) + méthylal (40 torrs)

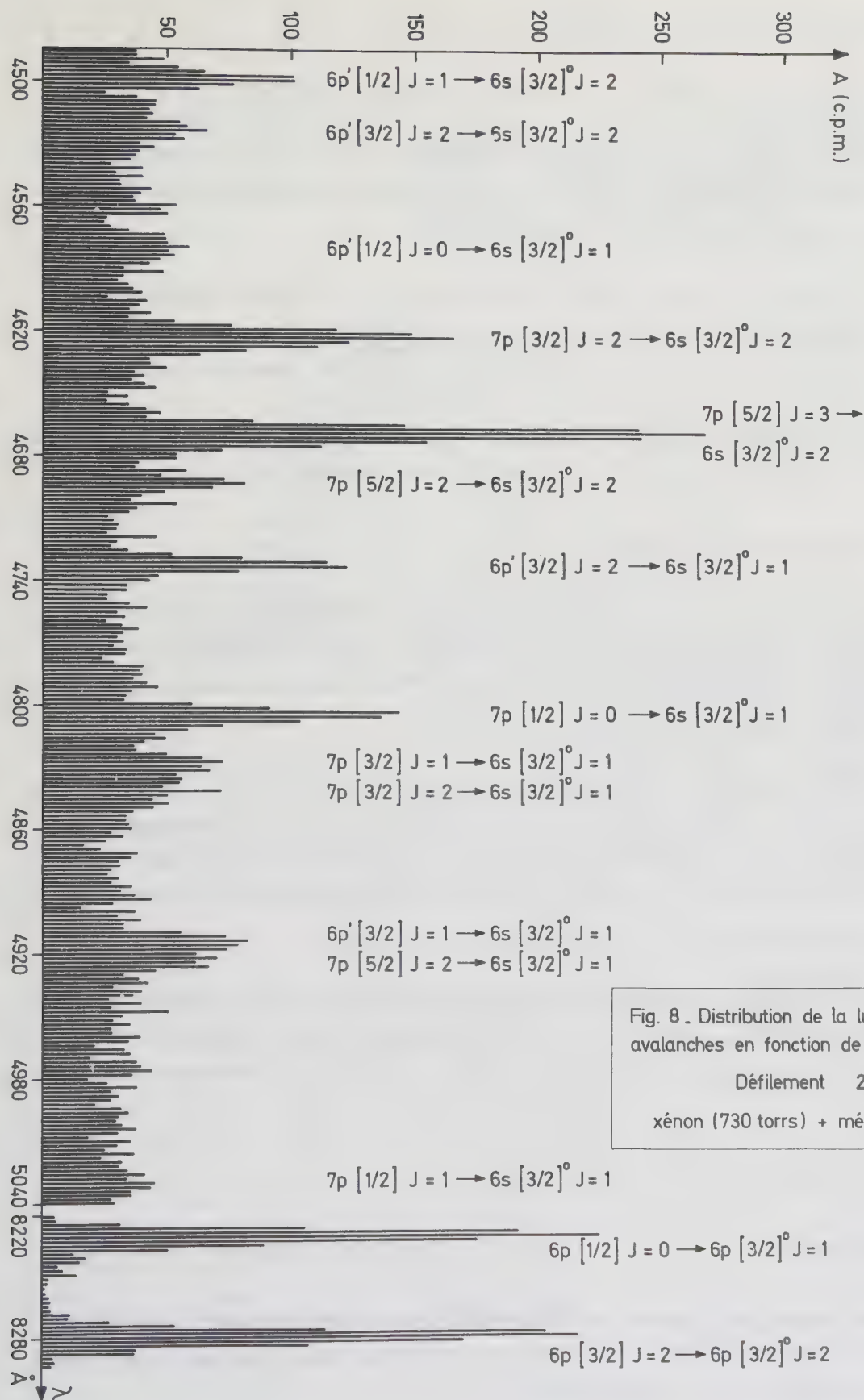


Fig. 8. Distribution de la lumière émise par les avalanches en fonction de la longueur d'onde
Défilement 2 Å/mn
xénon (730 torrs) + méthane (30 torrs)

b) Identification des raies et nature du continuum

Nous avons donné figure 9, les diverses transitions responsables du spectre et nous avons placé sur la figure 8 les transitions correspondantes. Les énergies de ces niveaux sont tracées à partir des données des tables de C.E. MOORE / 88 / et les transitions sont tirées de / 125 /. Ces raies sont celles que l'on observe avec une lampe xénon basse pression et une lampe xénon sous pression fonctionnant en régime d'arc.

Les causes du continuum ont fait l'objet de nombreuses études. Plusieurs auteurs dans diverses conditions expérimentales ont mis en évidence des émissions continues dans le visible mais les raisons de ce continuum ne semblent pas, d'après ces auteurs, être les mêmes.

Nous nous contenterons pour l'instant de regarder si les variations de ce continuum en fonction de divers paramètres permettent d'en déduire une explication de son origine.

c) Stabilité et reproductibilité des mesures

Nous avons vu que les spectres présentés figure 7 et figure 8 représentent des durées d'expérience de plusieurs heures. Si l'on veut pouvoir comparer les quantités de lumière pour diverses bandes de longueur d'onde, et à fortiori pour divers mélanges gazeux, il est nécessaire de connaître et d'évaluer les perturbations possibles.

La cause principale de perturbation est surtout la dérive dans le temps de l'amplitude du signal électronique, c'est-à-dire du nombre de charges dans la tête d'avalanche. Cette dérive peut avoir pour cause les variations de température au cours des heures de mesure, la dérive des HT au cours du temps et la détérioration de la résolution par suite du nombre d'avalanches subies par le compteur / 116 /.

Ainsi, au cours de l'étude d'une distribution en amplitude de la quantité de lumière émise en fonction de la longueur d'onde, nous avons fait plusieurs mesures du nombre de charges et de la résolution, pour corriger les dérives éventuelles et les variations du nombre de charges.

B - ETUDE ET ANALYSE DU SPECTRE OBTENU

a) Statistique des mesures

Nous avons, pour analyser la distribution spectrale des avalanches, découpé le spectre en bandes de longueur d'onde, c'est-à-dire que nous avons intégré la lumière par bandes de $1\ 000\ \text{\AA}$, en analysant à part les diverses raies.

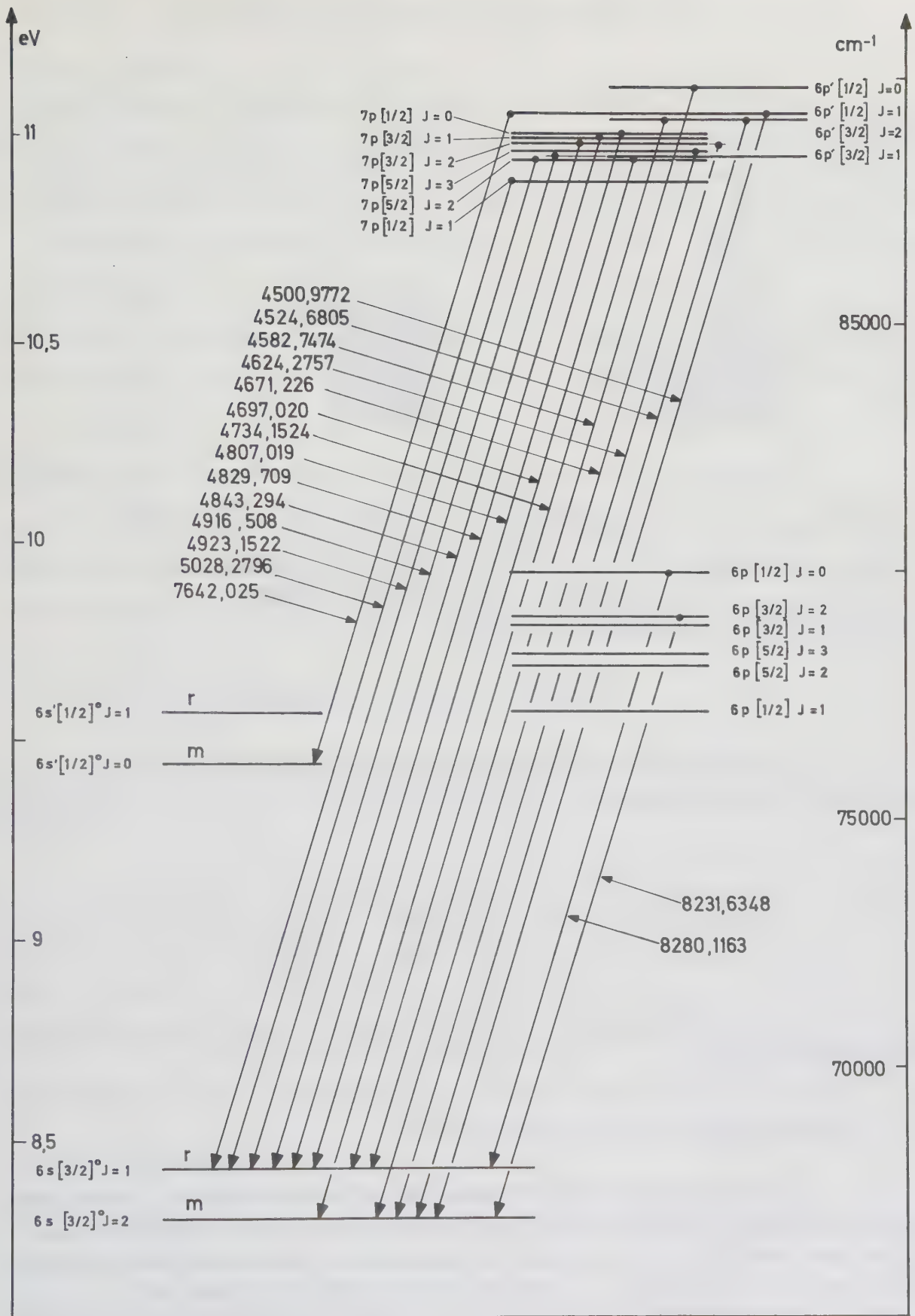


Fig.9 _Transitions optiques observées dans les mélanges binaires contenant essentiellement du xénon

1 - Fluctuation du nombre d'informations pendant une minute (figure 10)

Pour un temps de une minute, nous disposons, lors d'un enregistrement, d'un nombre X d'informations. Ce nombre X , qui est soumis à des fluctuations statistiques, est le nombre de photoélectrons du photomultiplicateur en coïncidence avec les avalanches électroniques. Ces photoélectrons sont créés par les photons émis au cours de l'avalanche. Nous disposons en effet d'un événement - une avalanche électronique qui émet N_0 photons, c'est-à-dire dans la bande $\Delta\lambda$, $p(\lambda) = \frac{dN_0}{d\lambda} \Delta\lambda$ photons. On admet que la loi de probabilité à laquelle obéit $p(\lambda)$ est celle d'une distribution de POISSON. On en prend la fraction $\rho(\lambda)$ - transmission de l'optique et du spectromètre. Si le rendement photoélectrique du photomultiplicateur est $\eta(\lambda)$, nous disposons de $\eta\rho p \ll 1$ photoélectron. Au bout du temps t correspondant à $\Delta\lambda$, il y a $p(\lambda)t$ photons émis et nous avons reçu $\eta\rho pnt > 1$ photoélectron (n - nombre d'avalanches par seconde).

Si la réponse du photomultiplicateur par 1 ou 0 décrit de façon suffisamment précise le phénomène - c'est-à-dire si la probabilité d'avoir 2 photoélectrons est négligeable -, nous pouvons admettre que le fait de compter les informations qui sont en coïncidence conserve le caractère d'une distribution de POISSON pour les fluctuations dans l'enregistrement d'une minute dans l'intervalle $\Delta\lambda$. Nous pouvons donc ramener le problème au cas où nous intégrerions sur un appareil sans bruit propre toutes les informations.

Le nombre de coups enregistrés est donc : $X = \eta\rho pnt$.

La fluctuation sur X tient compte en toute rigueur des fluctuations sur le nombre total de photons émis par la source.

Elle s'écrit :

$$\left[\frac{\sigma_X}{X} \right]^2 = \left[\frac{\sigma(\eta\rho pnt)}{\eta\rho pnt} \right]^2 + \left[\frac{\sigma_{(ntp)}}{ntp} \right]^2$$

La deuxième contribution est toujours négligeable devant la première et nous n'en tiendrons jamais compte.

2 - Cas d'une bande de longueur d'onde (figure 10)

Le raisonnement précédent s'applique au cas d'une information s_c correspondant à une bande de longueur d'onde pour le défilement du spectromètre pendant q minutes. Dans le cas d'une bande entre λ_1 et λ_2 , la somme des informations s_c est soumise à une fluctuation d'écart quadratique moyen $\sqrt{s_c}$.

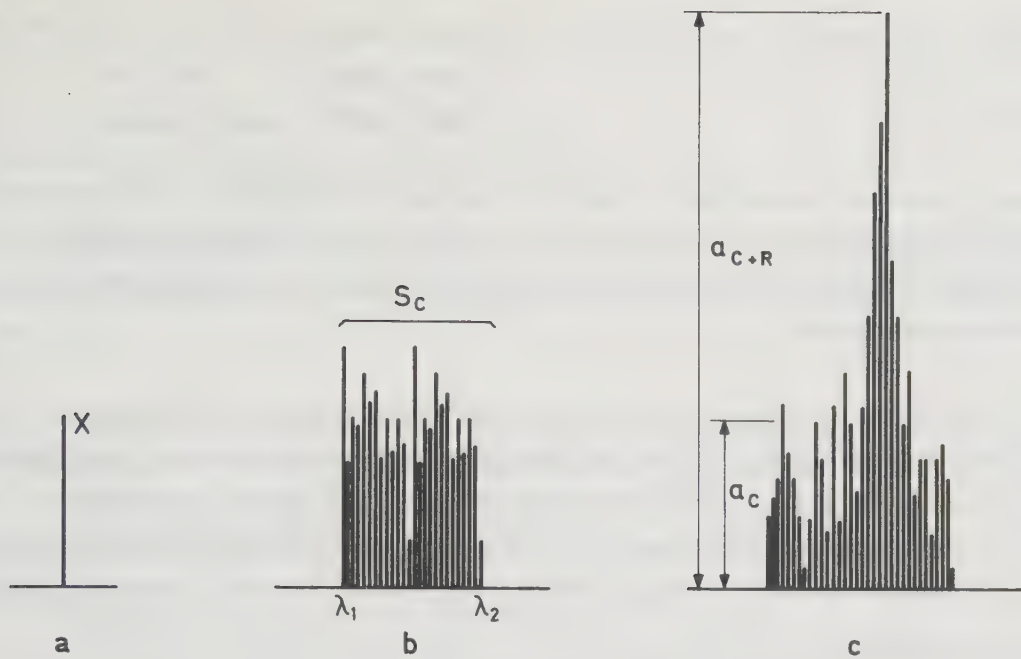


Fig.10_ Fluctuations du nombre d'informations reçues

a - pendant une minute $= X \pm \sqrt{X}$

b - pendant q minutes, pour la bande $\lambda_1 \lambda_2$ $s_C \pm \sqrt{s_C}$

c - pour une raie se superposant au continuum $a_R \pm \sqrt{a_{C+R}}$

3 - Cas d'une raie de superposant au continuum (figure 10)

Si l'on s'intéresse à l'intensité de la raie, nous aurons $a_R = a_{C+R} - a_C$. Comme on ne fait qu'une seule mesure, l'écart quadratique moyen sur a_{C+R} vaut $\sqrt{a_{C+R}}$. Nous aurons $a_R \pm \sqrt{a_{R+C}}$.

Les intensités des raies ont été mesurées avec un défilement de $2 \text{ \AA}/\text{mn}$. Mais, pour l'étude d'une bande de continuum, le défilement utilisé n'a pas besoin d'être aussi lent et a varié entre $5 \text{ \AA}/\text{mn}$ et $20 \text{ \AA}/\text{mn}$ selon les cas. Toutefois nous avons ramené les surfaces des bandes du continuum à un défilement de $2 \text{ \AA}/\text{mn}$ de façon à pouvoir comparer les intensités relatives des raies et du continuum, et ensuite de pouvoir comparer ces valeurs entre elles pour différentes teneurs de vapeur ajoutée et pour différentes vapeurs. C'est ce qui explique que l'écart statistique sur une valeur de surface s_C n'est pas toujours égal à la racine carrée de s_C .

b) Transcription des résultats

1 - Le continuum

Nous avons sélectionné les bandes suivantes :

1900 - 2200 $\text{\AA}$
2200 - 2600 $\text{\AA}$

2600 - 3000 $\text{\AA}$
3000 - 4000 $\text{\AA}$ pour le réseau R_1

et les bandes	6000 - 7000 Å
4000 - 5000 Å	7000 - 8000 Å
5000 - 6000 Å	8000 - 8400 Å pour le réseau R ₂ .

Définissons la grandeur représentant la surface d'une bande de continuum. Le nombre de photoélectrons émis dans une bande est exprimé par rapport au nombre d'électrons contenus dans la tête d'avalanche. On doit tenir compte de la vitesse de défilement du spectromètre et du nombre n d'avalanches par seconde.

Soit s_C le nombre de coups enregistrés dans la bande. Ce nombre de coups est la somme des résultats exprimés toutes les minutes par le totalisateur durant le défilement de la bande. Le nombre de points de l'échantillonnage dépend de la vitesse de défilement L exprimée en Å/mn. Le nombre de photoélectrons émis en 1 minute dans la bande est proportionnel à $s_C L$. Soit $[e]$ le nombre d'électrons contenus dans l'avalanche. Le nombre de photoélectrons par électron est proportionnel à $\frac{s_C L}{60 n [e]}$.

Nous avons choisi de prendre pour unité : $S_C = A \cdot \frac{s_C L}{60 n [e]}$ avec $A = 3 \cdot 10^{12}$.

2 - Les raies

L'intensité des raies spectrales peut être mesurée de deux façons :

- 1° - par le nombre de coups maximal enregistré en 1 minute a_R ,
- 2° - par le nombre de coups total enregistré dans la raie après soustraction de ce qui est dû au continuum.

La deuxième méthode est plus longue, mais elle permet d'estimer les flux relatifs émis dans les raies et dans le continuum. La connaissance des deux résultats a l'avantage supplémentaire suivant : elle permet, en faisant varier certaines conditions opératoires (choix du mélange, de la teneur de la vapeur ajoutée), de mettre en évidence un éventuel élargissement de raie. Compte tenu de la largeur de fente, cet élargissement aurait pu autrement passer inaperçu. Cela n'est possible que lorsqu'on est sûr du nombre de coups maximal enregistré.

L'unité pour représenter a_R tient compte du nombre d'électrons par avalanche $[e]$ et du nombre d'avalanches n.

Nous avons choisi pour unité : $A_R = B \cdot \frac{a_R L}{60 [e] n}$ avec $B = 5 \cdot 10^{12}$ et $L = 2 \text{ Å/mn}$.

L'unité pour représenter la surface est la même que pour les bandes, et le défilement L est de 2 Å/mn

$$S_R = A \cdot \frac{s_R L}{60 n [e]} \quad \text{avec } A = 3 \cdot 10^{12}.$$

Ces unités arbitraires vont nous permettre une écriture simplifiée et permettre de comparer les divers spectres entre eux.

c) Essais d'évaluation de la largeur naturelle des raies

Dans les conditions de la figure 8, la fente a une largeur de 400μ , ce qui correspond à une largeur à mi-hauteur de $7\text{ \AA}$. On conçoit alors qu'il soit difficile de préciser la largeur naturelle des raies.

Nous avons schématisé figure 10bis la réponse théorique donnée par l'installation à une raie de largeur respective 1, 4, 7 et $10\text{ \AA}$ en faisant les hypothèses suivantes :

- 1°- la fente d'entrée est assimilable à la juxtaposition de fentes très fines.
- 2°- le profil de la raie est schématisé par un triangle.
- 3°- le défilement du spectromètre est de $2\text{ \AA}/\text{mn}$ et la largeur des fentes est de 400μ .
- 4°- le choix de la position initiale de la fente de sortie a été fait de façon à ce que la représentation de la raie soit symétrique.

A côté de ces raies théoriques, nous avons figuré deux raies que nous avons choisi par suite de la symétrie de leur représentation : l'une correspond à une raie plus large que les raies habituellement rencontrées (par exemple $4\text{ }671\text{ \AA}$).

On constate que pour la raie à $4\text{ }671\text{ \AA}$, la résolution pourrait être de l'ordre de $4\text{ \AA}$, tandis que pour la raie à $8\text{ }280\text{ \AA}$, la résolution serait comprise entre $4\text{ \AA}$ et $10\text{ \AA}$.

Nous avons cherché à préciser la largeur naturelle des raies en faisant varier la largeur de fente entre 25μ et 400μ . Les résolutions théoriques instrumentales sont respectivement $0,55\text{ \AA}$ et $6,8\text{ \AA}$.

Les essais à 25μ montrent qu'avec un balayage de $2\text{ \AA}/\text{mn}$, on peut obtenir l'enregistrement donné figure 10bis pour la raie à $4\text{ }761\text{ \AA}$. Dans ces conditions, la largeur de la raie est certainement inférieure à $4\text{ \AA}$. Mais nous ne pouvons préciser davantage dans nos conditions expérimentales à cause des fluctuations statistiques causées par le manque d'informations.

On constate que, pour les grandes largeurs de fente, le nombre de coups maximal enregistré durant une minute (balayage $2\text{ \AA}/\text{mn}$) augmente de façon proportionnelle à la largeur de fente. Ce résultat est normal. En effet, les fentes objet et image sont couplées. Si la largeur de raie est petite devant la largeur de fente, on peut faire le raisonnement suivant : une raie occupe toute la largeur de la fente ; le flux envoyé est proportionnel à la largeur de la fente d'entrée ; pour une position du réseau, ce flux traverse intégralement la fente de sortie et le taux de

Fig. 10^{bis}



a - Réponse théorique de l'installation pour
4 raies de largeur respectivement $1,4, 7, 10 \text{ Å}$
(Fentes d'entrée et de sortie = 400μ). 2 Å/mn

b - Raie 4670 Å , 8230 Å et 8280 Å
défilement 2 Å/mn
Fente 400μ

c - Raie 4670 Å
défilement 2 Å/mn
Fente 25μ

comptage est alors proportionnel à la largeur de fente (d'entrée et de sortie puisqu'elles sont couplées). Il y a un compromis à trouver expérimentalement pour la largeur de fente : si elle est étroite, on gagne en résolution, mais on perd en fluctuations statistiques. Ces considérations nous ont amenés à utiliser une fente large : 400μ .

Du point de vue des fluctuations statistiques, comme du point de vue de la résolution, on ne peut que gagner à avoir un balayage lent du spectre. C'est pourquoi nous avons pris la vitesse la plus lente de l'appareillage ($= 2 \text{ \AA} / \text{mn}$) pour les études de raies.

C - ETUDE DES CONTRIBUTIONS LUMINEUSES EN FONCTION DE LA TENEUR DE LA VAPEUR AJOUTEE POUR DIFFERENTES VAPEURS

a) Choix des vapeurs

Nous avons choisi trois vapeurs organiques, utilisées avec les gaz rares pour permettre de grandes amplifications : le méthane $[\text{CH}_4]$, le méthylal $[\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2]$, et la diéthylamine $[\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}]$, en raison de leurs potentiels d'ionisation. Figure 11 / 58 / / 147 /.

On est ainsi en mesure d'attendre une variation de l'émission lumineuse en fonction de la vapeur. Nous allons analyser successivement les trois gaz pour diverses teneurs.

b) Le méthane

La figure 12 représente le spectre d'absorption du méthane dans l'ultraviolet en fonction de la longueur d'onde. Nous y avons superposé le continuum ultraviolet du xénon. Dans le mélange $\text{Xe} + \text{CH}_4$, il n'y a pas absorption directe par CH_4 des photons émis par Xe, mais désexcitation et absorption par choc entre un atome de CH_4 et un atome de $\text{Xe}^* 5p^5 6s$ ou une molécule de Xe_2^* , aux énergies correspondant à l'absorption / 23 /.

- Variation de la concentration du méthane

Nous avons utilisé trois teneurs : 30, 60 et 75 torrs pour le méthane. La pression totale est toujours 760 torrs. Le xénon est introduit après la vapeur.

On obtient un spectre de raies superposé à un continuum. Les spectres sont schématisés figure 13. Nous y avons représenté l'allure du continuum à l'aide de bandes de longueur d'onde. L'unité choisie est S_c définie en B. b. 1. Le tableau I rassemble les résultats obtenus et donne schématiquement la variation de l'intensité S_R de raies spectrales, dans la même unité que le continuum. Le tableau II précise la variation de S_R et A_R pour toutes les raies identifiées. Pour alléger la présentation, nous avons "arrondi" la longueur d'onde des transitions observées et nous garderons ces chiffres pour l'étude des résultats expérimentaux.

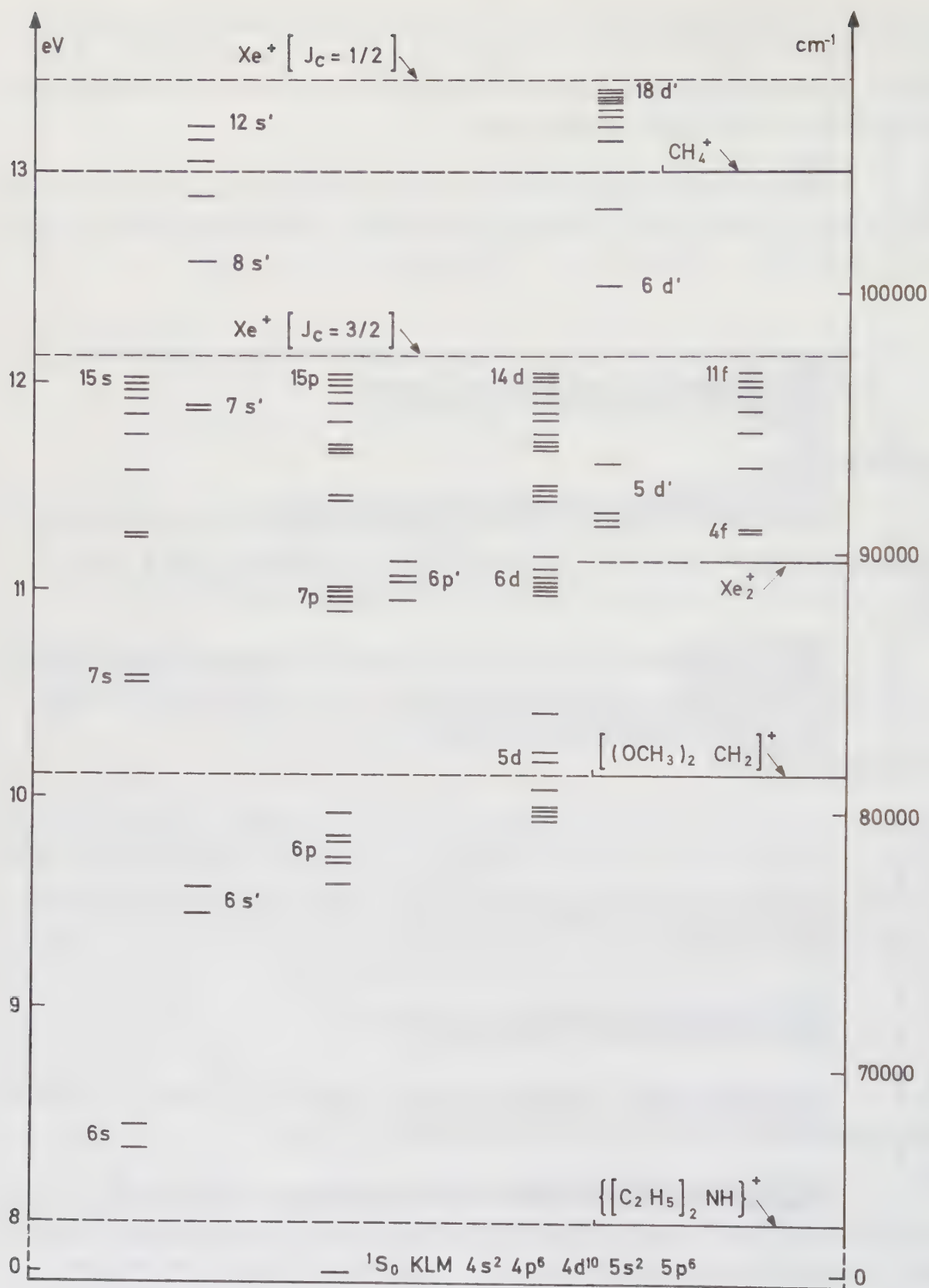


Fig. 11 - Diagramme d'énergie de l'atome de xénon et potentiels d'ionisation du méthane, méthylal et diéthylamine

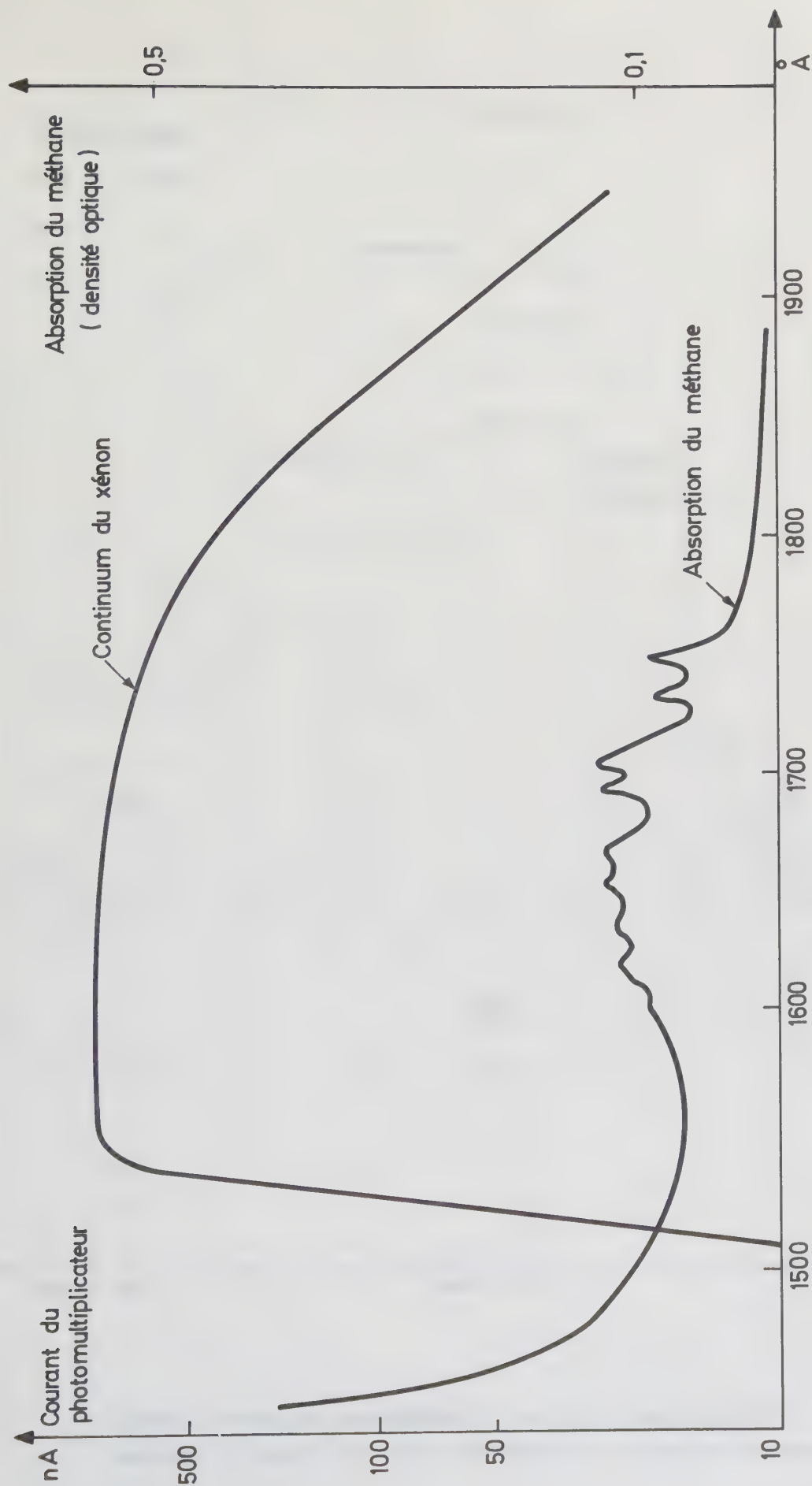


Fig. 12 - Continuum d'émission du xénon superposé à une courbe d'absorption du méthane []

- xénon excité par micro-onde. Courbe extraite de la référence [61]

- Absorption des photons UV par le méthane [$p = 0,47$ torr, longueur de gaz = 10 cm]. Ref. [61]

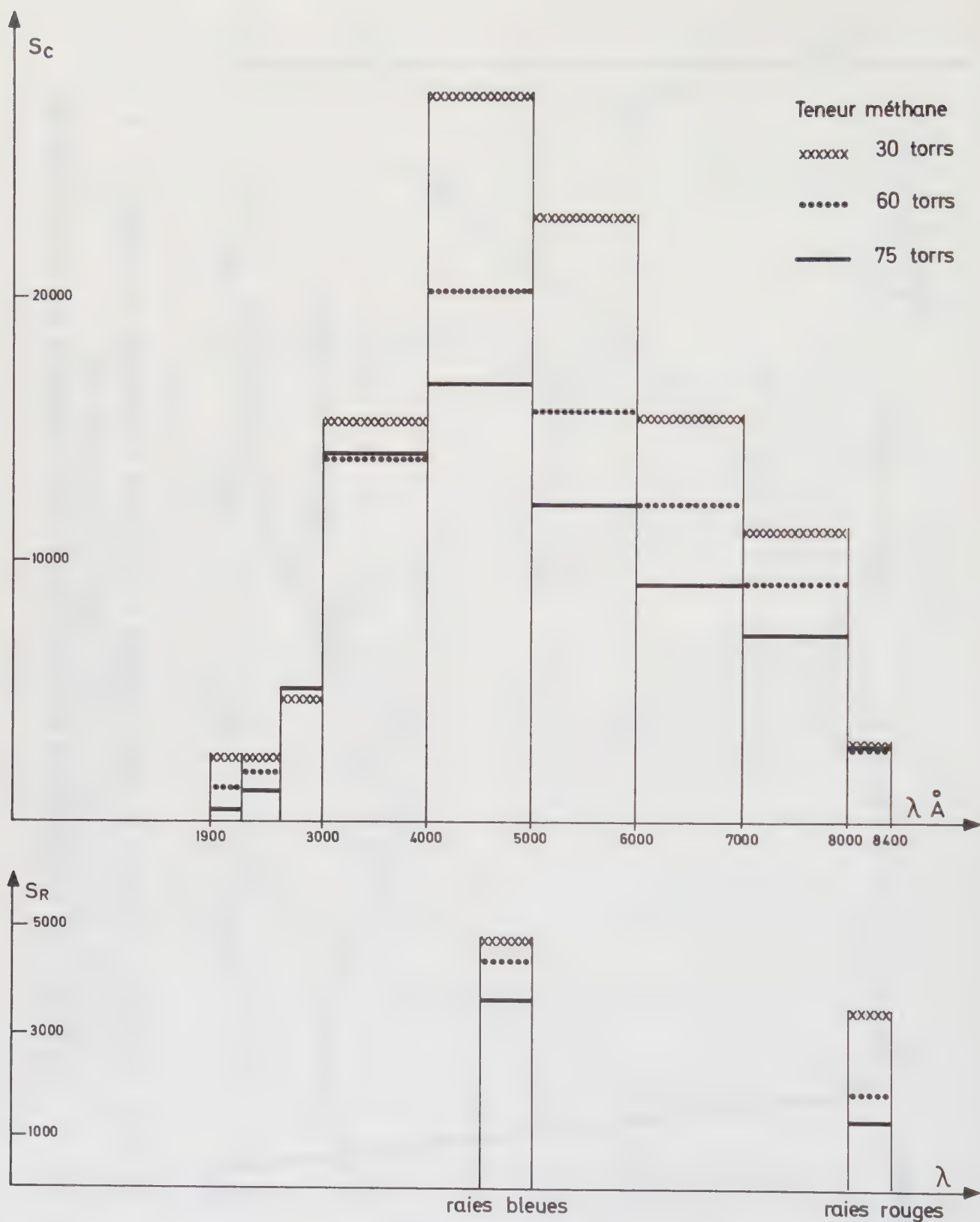


Fig. 13 - Mélange xénon - méthane : schématisation des spectres obtenus
Variations du continuum et des raies en fonction de la teneur en méthane

TABLEAU I

Xénon - méthane

Variations du continuum en fonction de la teneur en méthane

Teneur méthane	30 torrs	60 torrs	75 torrs
Bandes de continuum	S_c	S_c	S_c
1900 - 2200 Å	2500 $\pm$ 200	1300 $\pm$ 100	500 $\pm$ 100
2200 - 2600 Å	2500 $\pm$ 200	1900 $\pm$ 200	1200 $\pm$ 100
2600 - 3000 Å	4700 $\pm$ 200	4700 $\pm$ 200	5000 $\pm$ 200
3000 - 4000 Å	15300 $\pm$ 500	13800 $\pm$ 400	14000 $\pm$ 400
4000 - 5000 Å	27600 $\pm$ 700	20000 $\pm$ 500	16600 $\pm$ 500
5000 - 6000 Å	22900 $\pm$ 600	15600 $\pm$ 600	12000 $\pm$ 400
6000 - 7000 Å	15300 $\pm$ 500	12000 $\pm$ 500	9000 $\pm$ 300
7000 - 8000 Å	11000 $\pm$ 400	8800 $\pm$ 500	7000 $\pm$ 300
8000 - 8400 Å	2800 $\pm$ 200	2700 $\pm$ 100	2700 $\pm$ 100
Σ des bandes	104.600	80.800	68.000

TABLEAU II

Xénon - méthane

Variations des raies en fonction de la teneur en méthane

Teneur méthane	30 torrs	60 torrs	75 torrs
Raies	S_R (A_R)	S_R (A_R)	S_R (A_R)
4500 Å	200 ± 40 (120 ± 40)	260 ± 30 (120 ± 20)	220 ± 30 (80 ± 20)
4525 Å	100 ± 40 (60 ± 30)	200 ± 30 (90 ± 20)	190 ± 20 (60 ± 20)
4580 Å	60 ± 40 (40 ± 30)	120 ± 30 (70 ± 20)	80 ± 30 (40 ± 20)
4625 Å	620 ± 70 (290 ± 50)	680 ± 40 (220 ± 30)	510 ± 30 (170 ± 20)
4670 Å	1350 ± 90 (550 ± 60)	1150 ± 40 (430 ± 30)	980 ± 40 (260 ± 30)
4700 Å	200 ± 50 (60 ± 40)	150 ± 30 (70 ± 20)	170 ± 20 (80 ± 20)
4735 Å	560 ± 70 (240 ± 50)	370 ± 20 (160 ± 20)	370 ± 20 (190 ± 20)
4810 Å	670 ± 60 (320 ± 50)	620 ± 40 (250 ± 40)	550 ± 40 (200 ± 30)
4830 Å	300 ± 40 (110 ± 30)	250 ± 30 (110 ± 20)	190 ± 20 (80 ± 20)
4845 Å	60 ± 30 (40 ± 30)	160 ± 30 (70 ± 20)	120 ± 30 (50 ± 20)
4915 Å 4925	570 ± 50 (130 ± 40)	320 ± 30 (90 ± 20)	320 ± 30 (110 ± 20)
Σ raies bleues	4 690	4 280	3 600
7640 Å	160 ± 30 (60 ± 30)	120 ± 20 (50 ± 10)	140 ± 20 (60 ± 10)
8230 Å	1560 ± 70 (600 ± 50)	860 ± 30 (360 ± 30)	580 ± 20 (260 ± 20)
8280 Å	1640 ± 70 (660 ± 50)	730 ± 20 (280 ± 20)	530 ± 20 (210 ± 20)
Σ raies rouges	3 360	1 730	1 260
Σ raies bleues S 4500 - 5000 Å	0 32	0 43	0 44
Σ raies rouges S 8000 - 8400 Å	1,18	0 64	0 46

D'autre part, pour simplifier la dénomination des raies, nous appellerons "raies bleues" les raies identifiées dont la longueur d'onde est comprise entre 4 500 et 5 030 Å, et "raies rouges" celles entre 7 600 et 8 300 Å.

Au vu de ces résultats, diverses constatations s'imposent :

1 - La contribution des raies par rapport à la lumière totale est faible entre 1 900 et 8 000 Å = elle est inférieure à 5 % pour une photocathode de type S20.

Au delà de 8 000 Å, à cause de la mauvaise sensibilité du photomultiplicateur, l'importance relative des 2 raies par rapport au continuum est difficile à évaluer. L'utilisation d'une photocathode du type S₁ (sensible jusqu'à 1,2 μ) nous permettra au cours d'une étude ultérieure de préciser la lumière émise dans l'infra-rouge.

2 - L'allure général des spectres n'est pas sensiblement modifiée lorsque la teneur en méthane passe de 30 torrs à 75 torrs.

3 - La quantité de lumière par avalanche comprenant un nombre de charges donné diminue lorsque la quantité de méthane croît. Ce sens de variation était attendu : le méthane est beaucoup moins "lumineux" que le xénon. De plus, la quantité E/p croît avec la teneur en méthane et le rapport $\frac{\text{photon}}{\text{électron}}$ diminue, car l'énergie moyenne du nuage électronique augmente, favorisant l'ionisation aux dépens de l'excitation.

4 - La quantité de lumière entre 1 900 et 2 600 Å diminue lorsque la teneur en méthane augmente. On retrouve là un fait bien connu : le méthane a pour but d'éliminer les photons ultraviolets responsables des émissions secondaires. Les mécanismes concernés ont fait l'objet d'une étude récente très complète / 121/, / 122 /.

Le rapport de l'intensité des raies à l'intensité d'une bande du continuum sur lequel ces raies se détachent montre deux variations en sens contraire (Tableau II). L'interprétation nous semble difficile par suite des nombreux paramètres entrant en jeu. L'augmentation de l'énergie moyenne de l'avalanche électronique favorise l'excitation des niveaux 6p et 6p' aux dépens du continuum, mais favorise le continuum aux dépens du niveau 5d.

c) Le méthylal

Nous ne connaissons pas la courbe d'absorption du méthylal dans l'ultraviolet du vide. Mais nous avons mesuré, au delà de 1 900 Å, la transmission du méthylal à l'aide d'un spectromètre ultraviolet JOUAN en fonction de la longueur d'onde, figure 14. Pour des raisons inhérentes au spectromètre, le récipient contenant l'échantillon de gaz ne pouvait être plus long que 60 mm, 180 torrs correspond de plus à la tension de vapeur du méthylal à 25°C.

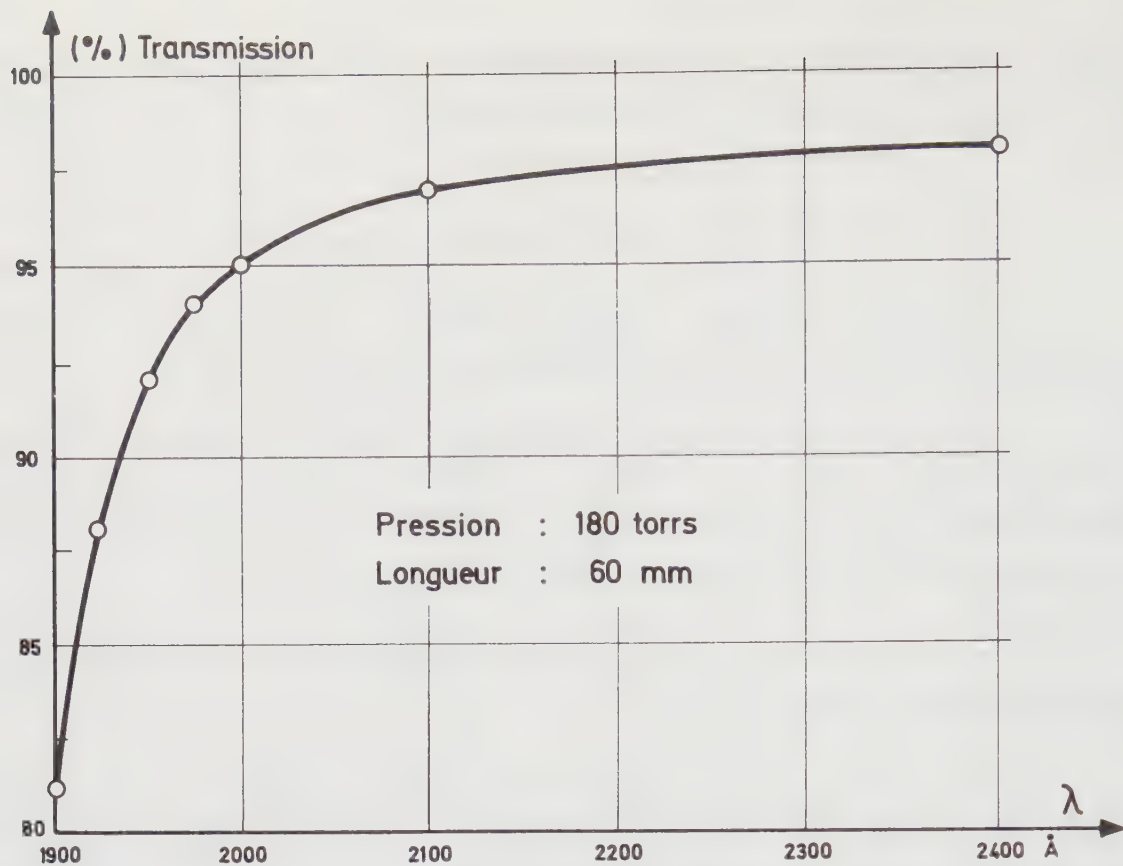


Fig.14 - Courbe de transmission du méthylal en fonction de la longueur d'onde

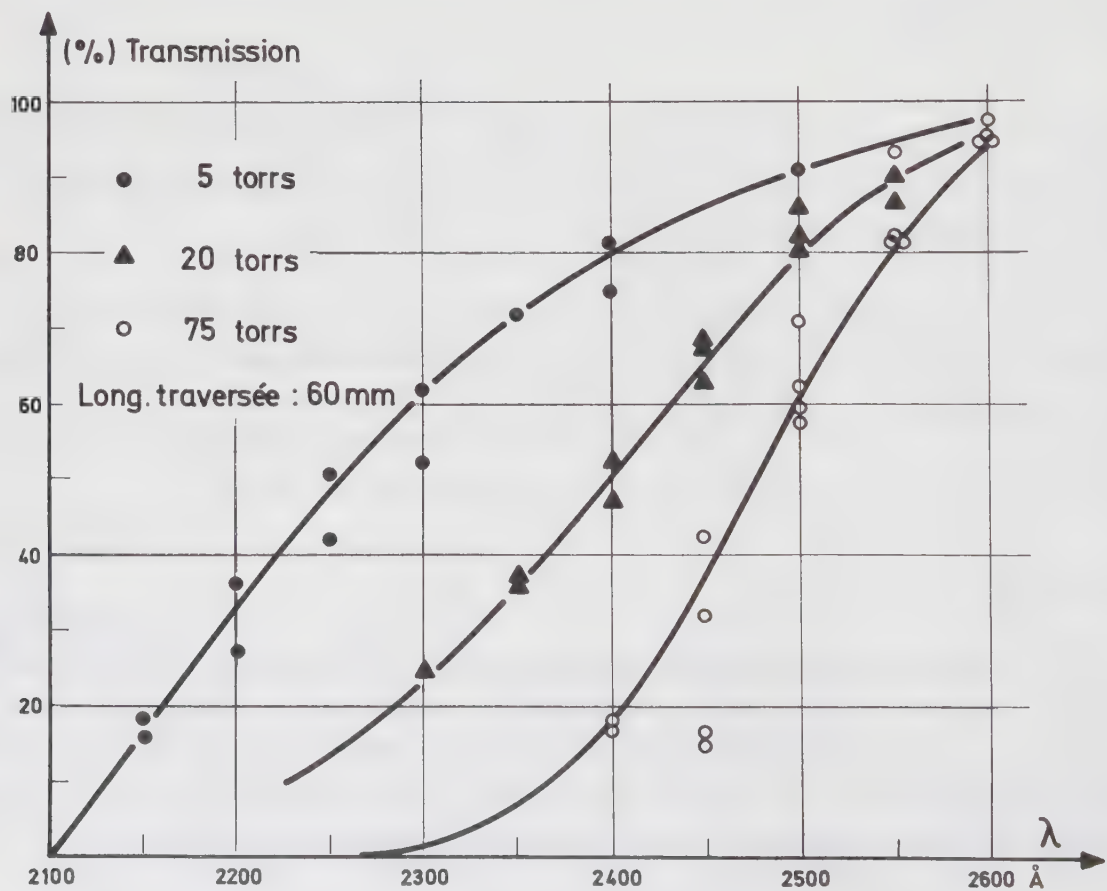


Fig.15 - Courbe de transmission du diéthylamine en fonction de la longueur d'onde

Nous avons utilisé successivement quatre teneurs 5, 20, 40 et 100 torrs auxquelles on a associé le complément à la pression atmosphérique de xénon. On observe, comme avec le méthane, un continuum auquel se superpose un spectre de raies. Les tableaux III et IV résument les résultats obtenus, qui sont schématisés figure 16.

Les constatations faites pour le méthane s'appliquent encore au cas du méthylal.

1 - La contribution des raies bleues par rapport à la lumière totale est de l'ordre de 5 % pour la sensibilité de photocathode S20.

2 - L'allure général des spectres n'est pas sensiblement modifiée lorsque la teneur en méthylal passe de 5 à 100 torrs.

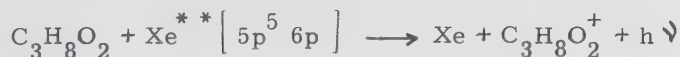
3 - La quantité de lumière par avalanche comprenant un nombre de charges donné diminue lorsque la quantité de méthylal croît.

4 - La quantité de lumière entre 1 900 et 2 600 Å décroît lorsque la teneur en méthylal augmente.

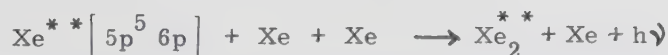
5 - L'augmentation de l'énergie moyenne de l'avalanche électronique favorise le continuum aux dépens des raies.

6 - Nous avons précédemment fait remarquer que le rapport $\frac{S_R}{A_R}$ pouvait rendre compte d'un élargissement d'une raie, qui aurait pu passer autrement inaperçu. Pour la plupart des raies du spectre, ce rapport est voisin de 2 avec les unités choisies. Mais pour la raie 8 280 Å, ce rapport vaut 3,2 à une teneur de 5 torrs de méthylal et 2 à 40 torrs. Les raies à 4 670, 4 625, 8 230 Å présentent cet élargissement et cet effet semble d'autant plus marqué que la raie est plus intense.

Comme cet élargissement existe également pour le méthane, il n'est pas possible de l'attribuer à une réaction du type



par contre une réaction du type



permet d'expliquer la disparition de cet élargissement lorsqu'on augmente la teneur en vapeur ajoutée, à condition que la durée de vie de l'état excité soit plus grande dans le cas des raies élargies.

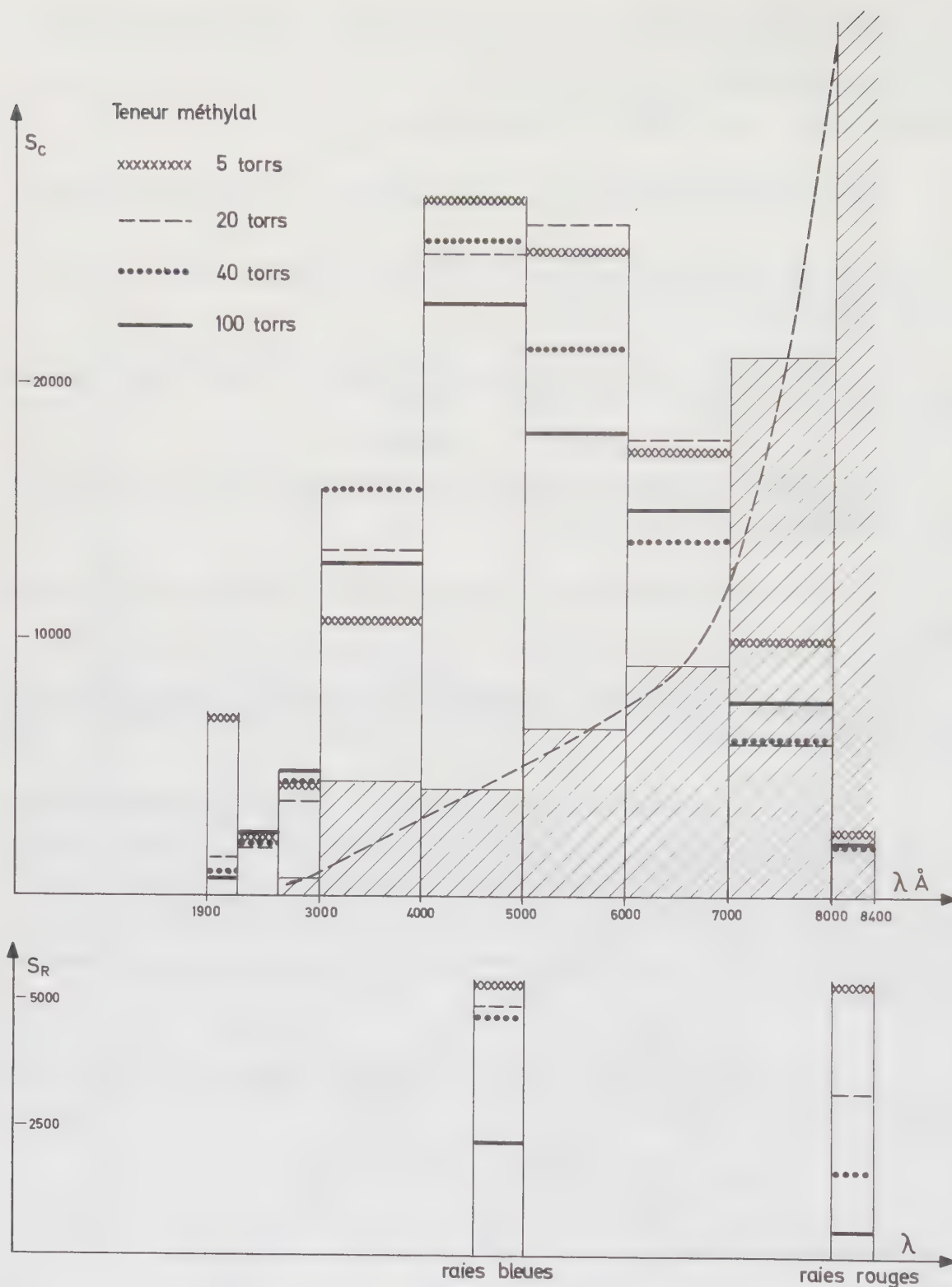


Fig.16 - Mélange xénon - méthylal : schématisation des spectres obtenus
 Variations du continuum et des raies en fonction de la teneur en méthylal
 En hachuré, allure de la variation, reconstruite en tenant compte de la
 réponse du photomultiplicateur et de ses réseaux

TABLEAU III

Xénon - méthylal

Variations du continuum en fonction de la teneur en méthylal

Teneur méthylal	5 torrs	20 torrs	40 torrs	100 torrs
Bandes de continuum	S_c	S_c	S_c	S_c
1900 - 2200 Å	7200 $\pm$ 300	1500 $\pm$ 200	800 $\pm$ 100	600 $\pm$ 100
2200 - 2600 Å	2300 $\pm$ 200	2000 $\pm$ 200	2000 $\pm$ 200	2400 $\pm$ 200
2600 - 3000 Å	4300 $\pm$ 200	3700 $\pm$ 300	4300 $\pm$ 300	4800 $\pm$ 200
3000 - 4000 Å	10800 $\pm$ 400	13500 $\pm$ 400	15800 $\pm$ 500	13000 $\pm$ 400
4000 - 5000 Å	27200 $\pm$ 700	25000 $\pm$ 600	25400 $\pm$ 600	23000 $\pm$ 600
5000 - 6000 Å	25200 $\pm$ 700	26000 $\pm$ 600	21300 $\pm$ 600	18000 $\pm$ 500
6000 - 7000 Å	17400 $\pm$ 600	17700 $\pm$ 600	13800 $\pm$ 500	15000 $\pm$ 400
7000 - 8000 Å	10000 $\pm$ 400	6000 $\pm$ 400	6000 $\pm$ 300	7500 $\pm$ 300
8000 - 8400 Å	2400 $\pm$ 200	2400 $\pm$ 100	1900 $\pm$ 100	2000 $\pm$ 100
Σ des bandes	106 800	97 800	91 300	86 300

TABLEAU IV

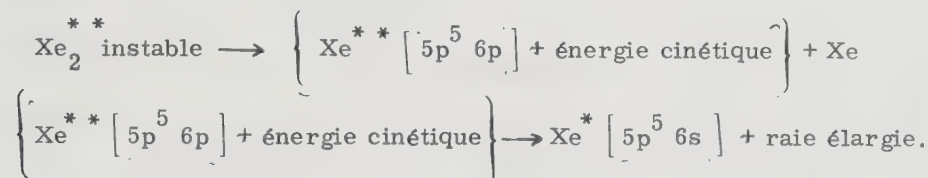
Xénon - méthylal

Variations des raies en fonction de la teneur en méthylal

Teneur en méthylal	5 torrs	20 torrs	40 torrs	100 torrs
Raies	S_R (A_R)	S_R (A_R)	S_R (A_R)	S_R (A_R)
4500 Å	390 ± 50 (160 ± 40)	200 ± 50 (80 ± 30)	280 ± 40 (140 ± 30)	130 ± 30 (60 ± 20)
4525 Å	240 ± 40 (110 ± 30)	250 ± 50 (130 ± 40)	230 ± 50 (130 ± 30)	40 ± 20 (30 ± 20)
4580 Å	60 ± 10 (70 ± 30)	130 ± 50 (60 ± 30)	110 ± 40 (50 ± 30)	40 ± 20 (30 ± 20)
4625 Å	850 ± 70 (250 ± 40)	740 ± 70 (240 ± 40)	650 ± 60 (260 ± 40)	210 ± 30 (80 ± 20)
4670 Å	1550 ± 80 (460 ± 50)	1600 ± 80 (500 ± 50)	1280 ± 80 (470 ± 50)	640 ± 40 (190 ± 30)
4700 Å	240 ± 40 (90 ± 30)	260 ± 50 (80 ± 30)	200 ± 50 (110 ± 30)	100 ± 30 (50 ± 20)
4735 Å	360 ± 50 (210 ± 40)	320 ± 60 (190 ± 40)	300 ± 40 (160 ± 30)	150 ± 40 (140 ± 30)
4810 Å	570 ± 70 (190 ± 40)	520 ± 50 (230 ± 40)	660 ± 40 (260 ± 40)	340 ± 40 (140 ± 30)
4830 Å	200 ± 40 (140 ± 30)	160 ± 40 (120 ± 30)	200 ± 50 (110 ± 30)	100 ± 30 (60 ± 20)
4845 Å	260 ± 40 (100 ± 30)	150 ± 40 (100 ± 30)	100 ± 30 (90 ± 30)	110 ± 30 (50 ± 20)
4915 + 4925 Å	550 ± 60 (150 ± 30)	390 ± 50 (120 ± 30)	460 ± 50 (140 ± 30)	320 ± 40 (70 ± 20)
Σ raies bleues	5 330	4 820	4 590	2 180
8230 Å	2060 ± 60 (790 ± 50)	1850 ± 50 (600 ± 40)	970 ± 50 (470 ± 40)	300 ± 30 (160 ± 20)
8280 Å	3120 ± 70 (970 ± 40)	1260 ± 40 (460 ± 30)	630 ± 40 (250 ± 30)	140 ± 20 (70 ± 20)
Σ raies rouges	5 180	3 110	1 600	440
Σ raies bleues 4500 - 5000 Å	0 39	0,38	0,36	0,19
Σ raies rouges 8000 - 8400 Å	2 16	1,3	0 84	0 22

En effet, l'élargissement de ces raies spectrales se produit quand, par dissociation d'un état moléculaire en un atome normal et un atome excité, l'atome excité est laissé avec une énergie cinétique appréciable. Si l'atome rayonne avant de perdre son énergie cinétique en excès par collision, il y a élargissement DOPPLER de la transition résultante.

Cette réaction s'écrit :



Ce phénomène a été mis en évidence dans le processus de recombinaison dissociative et a fait l'objet d'une étude récente / 36 /.

d) La diéthylamine

La figure 15 montre la courbe de transmission de la diéthylamine en fonction de la longueur d'onde mesurée à l'aide d'un spectromètre ultraviolet JOUAN pour différentes pressions. Les 5 cm du mélange xénon-diéthylamine entre l'anode et le hublot de sortie absorberont complètement le rayonnement entre 1 900 et 2 200 Å. Une faible contribution entre 2 200 et 2 600 Å ne sera mise en évidence que pour une faible teneur en diéthylamine (5 torrs).

Nous avons utilisé trois teneurs en $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$ (5, 20 et 40 torrs). La pression totale est toujours 760 torrs. Le tableau V rassemble les résultats obtenus et la figure 17 donne une représentation schématique des spectres :

1. La différence essentielle avec les autres mélanges est que les raies ont pratiquement disparu. Ce fait confirme l'ionisation de la diéthylamine par les états $\left[5p^5 6s \right]$ du xénon.

2. L'allure des spectres est voisine de celle obtenue avec le méthane et le méthylal : elle n'est pas modifiée lorsque la teneur en diéthylamine croît.

3. La quantité de lumière par avalanche comprenant un nombre de charges donné varie peu avec la teneur en $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$.

4. L'intensité de la raie à 4 670 Å croît avec la teneur en diéthylamine : dans la mesure où l'ionisation par le transfert $\text{Xe} \longrightarrow \text{diéthylamine}$ est pleinement développée, l'augmentation de la teneur se traduit par une augmentation du champ E/p , donc de l'énergie moyenne du nuage électronique : la probabilité d'excitation du niveau $7p \left[\frac{5}{2} \right] J = 3$ augmente.

5. La quantité de lumière entre 2 600 et 4 000 Å est plus importante ici qu'avec les autres mélanges. Pour cette bande de longueur d'onde, comme avec le méthane et le méthylal,

TABLEAU V

Xénon - diéthylamine

Variations du continuum et des raies en fonction de la teneur en diéthylamine

Teneur diéthylamine	5 torrs	20 torrs	40 torrs
Bandes de continuum	S_c	S_c	S_c
1900 - 2200 Å			
2200 - 2600 Å	2600 $\pm$ 200	800 $\pm$ 100	
2600 - 3000 Å	4000 $\pm$ 200	7100 $\pm$ 300	5700 $\pm$ 300
3000 - 4000 Å	10000 $\pm$ 400	16700 $\pm$ 600	14600 $\pm$ 500
4000 - 5000 Å	24600 $\pm$ 700	23000 $\pm$ 700	23600 $\pm$ 700
5000 - 6000 Å	18300 $\pm$ 600	22200 $\pm$ 700	22400 $\pm$ 700
6000 - 7000 Å	12400 $\pm$ 400	14500 $\pm$ 500	14000 $\pm$ 500
7000 - 8000 Å	7800 $\pm$ 400	6600 $\pm$ 300	7700 $\pm$ 400
8000 - 8400 Å	1300 $\pm$ 100	1800 $\pm$ 200	2900 $\pm$ 100
Σ des bandes	81 000	92 700	90 900
Raies	S_R (A_R)	S_R (A_R)	S_R (A_R)
4670 Å		70 $\pm$ 30 (40 $\pm$ 20)	150 $\pm$ 30 (60 $\pm$ 20)
8230 Å	80 $\pm$ 20 (30 $\pm$ 10)	130 $\pm$ 20 (50 $\pm$ 20)	90 $\pm$ 20 (60 $\pm$ 20)
8280 Å	120 $\pm$ 20 (60 $\pm$ 20)	150 $\pm$ 30 (60 $\pm$ 20)	130 $\pm$ 40 (60 $\pm$ 20)

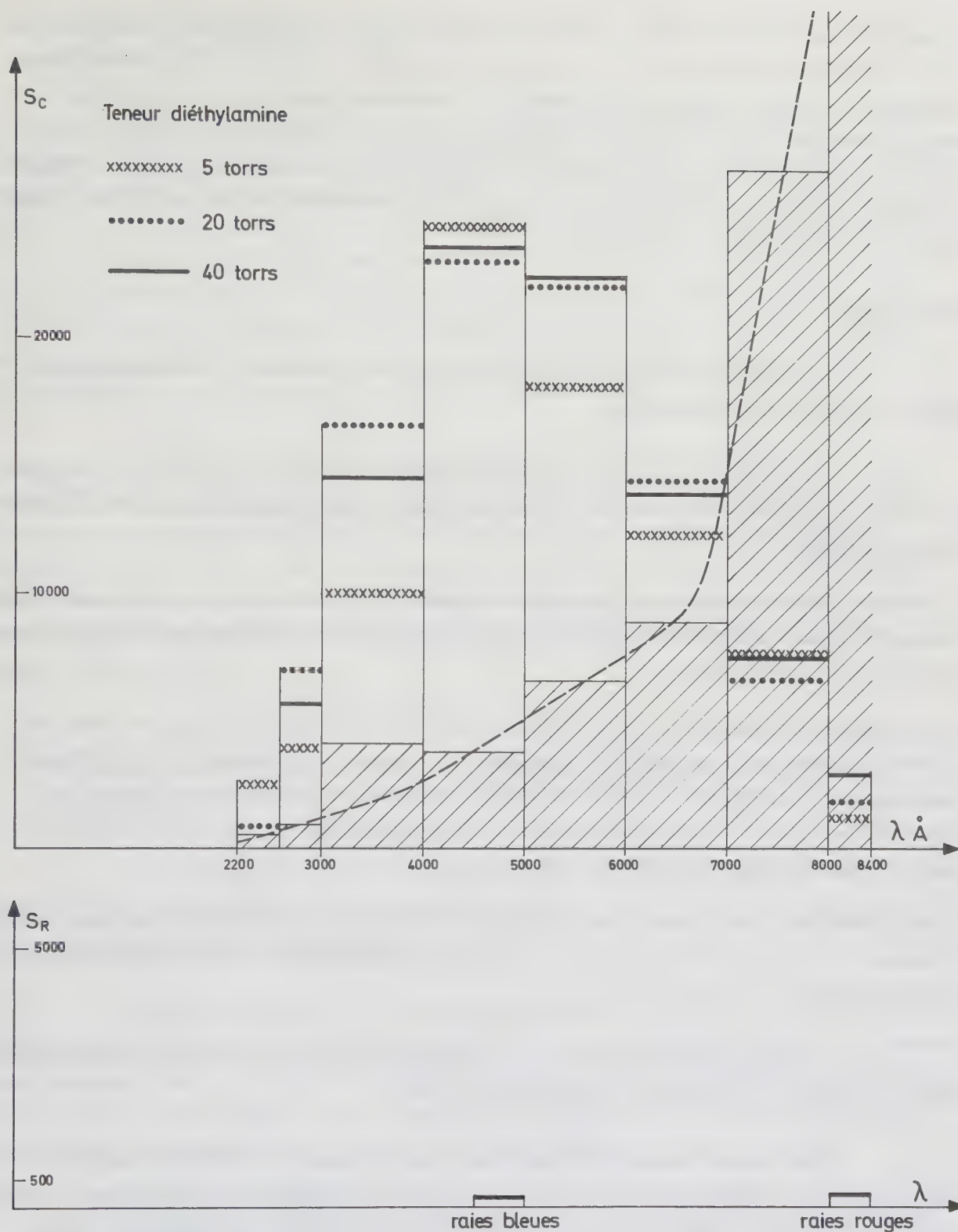


Fig. 17 - Mélange xénon - diéthylamine : schématisation des spectres obtenus
 Variation du continuum et des raies en fonction de la teneur en diéthylamine
 En hachuré, allure de la variation, reconstruite en tenant compte de la
 réponse du photomultiplicateur et de réseaux

la quantité de lumière ne suit pas la variation des autres bandes. Nous pensons qu'une partie de la lumière émise dans cette bande est due à la vapeur ajoutée. L'étude de cette hypothèse ne fut pas possible avec notre dispositif expérimental : le rendement photoélectrique du méthane à la pression atmosphérique est beaucoup trop faible et le nombre de photons par électron - dans le domaine de sensibilité d'une photocathode S11 - est 3 à 4 fois plus faible que pour nos mélanges. Une source plus active d' ^{125}I ou un tube à rayons X nous permettront de préciser ultérieurement ce point, qui sort du cadre de cette étude.

e) Remarques

1 - La précision avec laquelle sont donnés les résultats dans les cinq tableaux a été calculée d'après les enregistrements.

Toutefois de nombreux facteurs interviennent, qui peuvent difficilement être introduits dans le calcul d'erreur, mais dont l'importance peut rendre illusoire les précisions données. Citons par exemple :

- La variation possible du diamètre de la tête d'avalanche au cours de la durée de la mesure, par suite du vieillissement du gaz, entraîne une variation du nombre de photons par avalanche entrant dans la fente du spectromètre.
- Pour estimer les grandeurs S_C et S_R , nous avons utilisé le nombre d'avalanches donné par le discriminateur. Mais par suite de la longueur de la trace du photoélectron, de la diffusion dans le gaz et de la largeur (1 mm) de la source, toutes les avalanches ne contribuent pas à donner de la lumière. Le pourcentage de perte n'est pas constant : il dépend de la vapeur, du nombre d'avalanches déjà subies par le gaz, etc...
- Nous n'avons pas pu tenir compte des différences de durée de vie entre les divers états excités du xénon / 3 /, / 7 /, / 79 /, / 150 /, / 151 / ni des probabilités d'excitation différentes des divers niveaux / 41 /, / 153 /.

2 - L'allure réelle des spectres est en fait masquée par la courbe de transmission des réseaux et surtout par la réponse du photomultiplicateur.

Nous avons "reconstruit" approximativement l'allure de l'émission lumineuse, figure 17. Certes, l'amplitude la plus élevée correspond à une région où le détecteur est le moins sensible ; mais, dans la mesure où nous connaissons sa courbe propre de sensibilité, on peut affirmer que la quantité de lumière émise est certainement plus importante à 8 000 Å qu'à 4 000 Å. En outre, l'allure de l'émission lumineuse n'est pas incompatible avec une distribution maxwellienne des vitesses et une énergie moyenne pour les électrons de 1,2 à 1,8 eV.

D - ETUDE DE L'INFLUENCE DU NOMBRE D'ELECTRONS DANS LA TETE D'AVALANCHE SUR L'ALLURE D'UN SPECTRE

Nous avons fait varier le nombre d'électrons de la tête d'avalanche entre 10^6 et 10^8 et nous avons étudié les variations comparées de quelques transitions optiques et de quelques bandes de continuum. Le mélange choisi comporte 700 torrs de xénon associés à 60 torrs de méthylal. Trois bandes de continuum $\Delta\lambda_1 = 4\ 600 - 4\ 610\ \text{\AA}$; $\Delta\lambda_2 = 4\ 645\ \text{\AA}$; $\Delta\lambda_3 = 4\ 770 - 4\ 780\ \text{\AA}$ ont été choisies au voisinage des trois raies $4\ 625\ \text{\AA}$, $4\ 671\ \text{\AA}$ et $4\ 735\ \text{\AA}$. La figure 18 montre la variation de ces trois bandes S_C en fonction du nombre d'électrons $[e]$ de la tête d'avalanche. Nous avons reporté l'allure de cette variation sur la figure 18 bis qui représente la variation de S_R pour les trois raies choisies. Les unités choisies pour S_C et S_R sont les mêmes que celles définies en B et utilisée en C.

On constate que la variation des raies et du continuum en fonction de la concentration électronique présente des allures différentes. Ce fait est moins net figures 19 et 19 bis, où la bande de continuum choisie est $\Delta\lambda = 8\ 200 - 8\ 210\ \text{\AA}$ et où les raies choisies sont à $8\ 231\ \text{\AA}$ et $8\ 280\ \text{\AA}$. Mais dans ce cas, l'intensité mesurée de la bande de continuum est faible, par suite de la mauvaise sensibilité du photomultiplicateur pour ces longueurs d'onde. L'imprécision qui en résulte pour 10^6 électrons dans la tête d'avalanche masque sans doute l'allure réelle de cette variation.

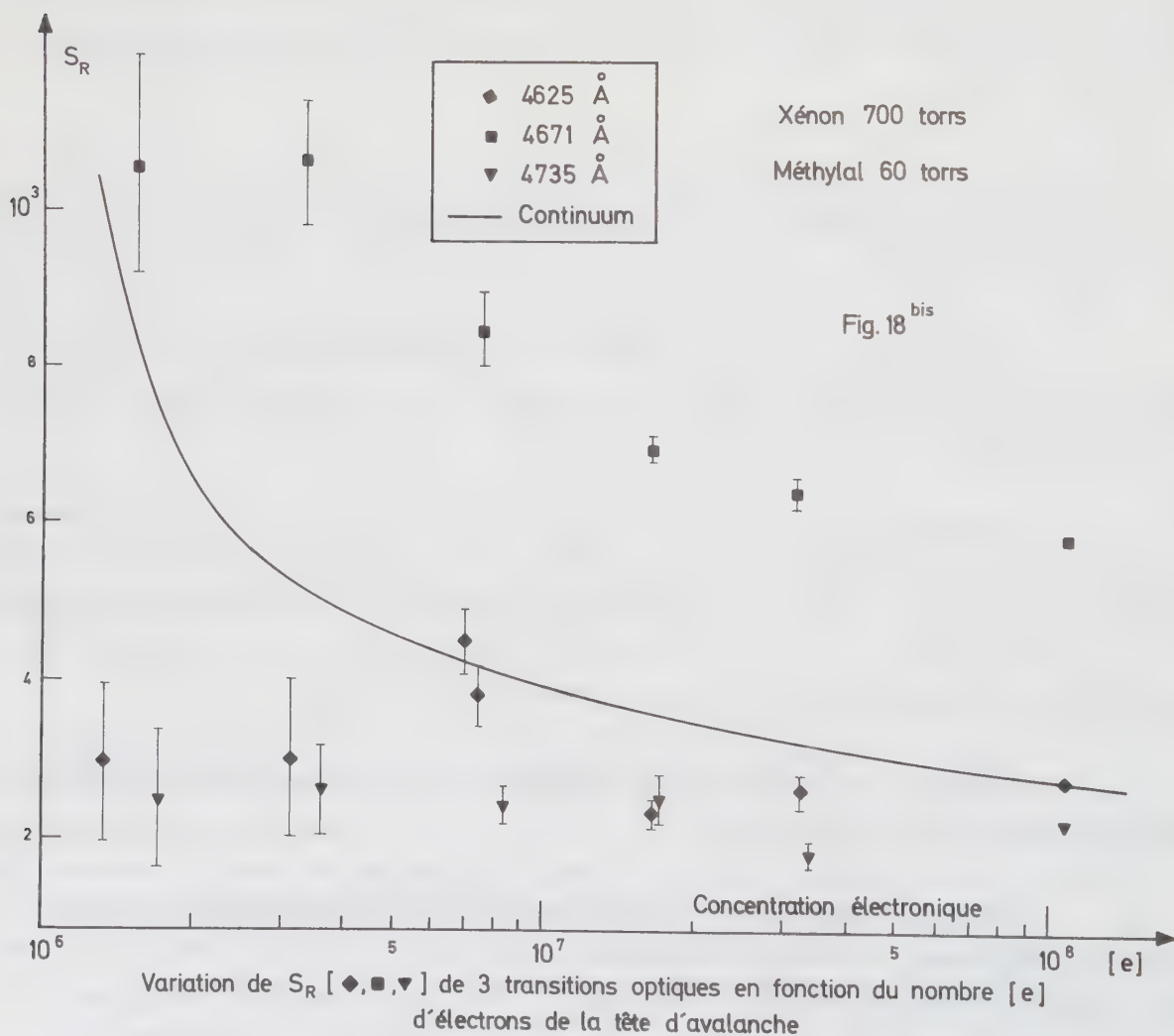
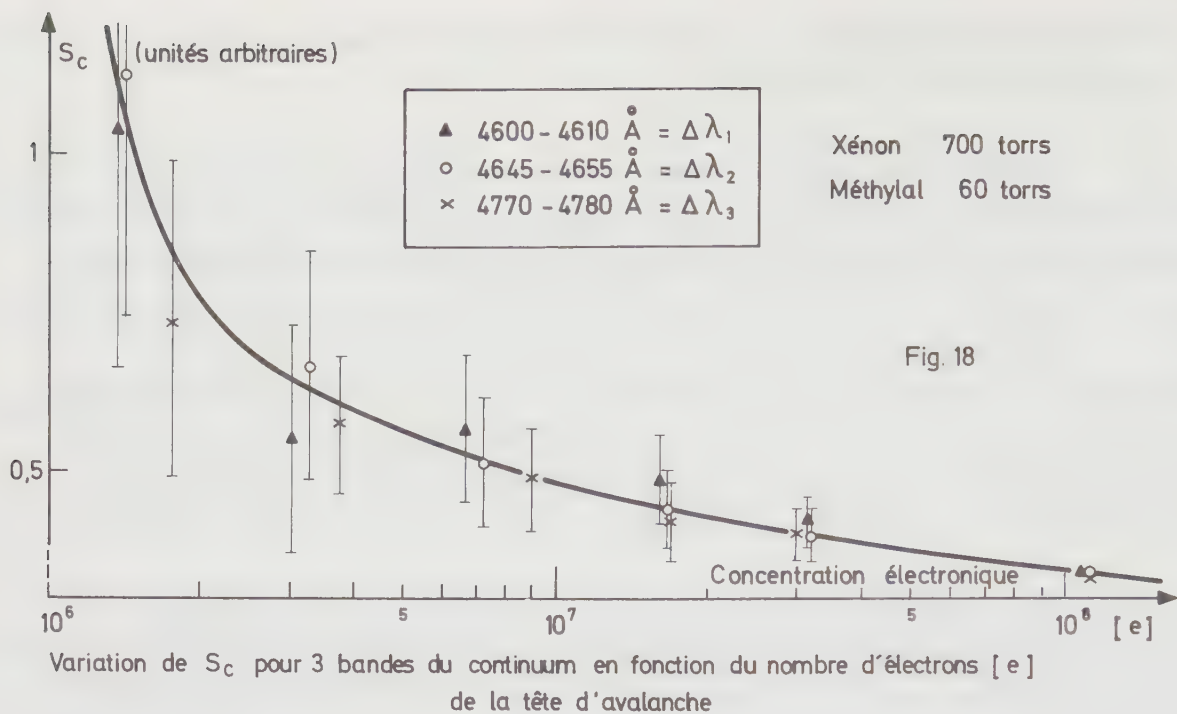
E - VITESSE DE DEPLACEMENT ET MOBILITE DES IONS DANS L'INTERVALLE GRILLE-ANODE

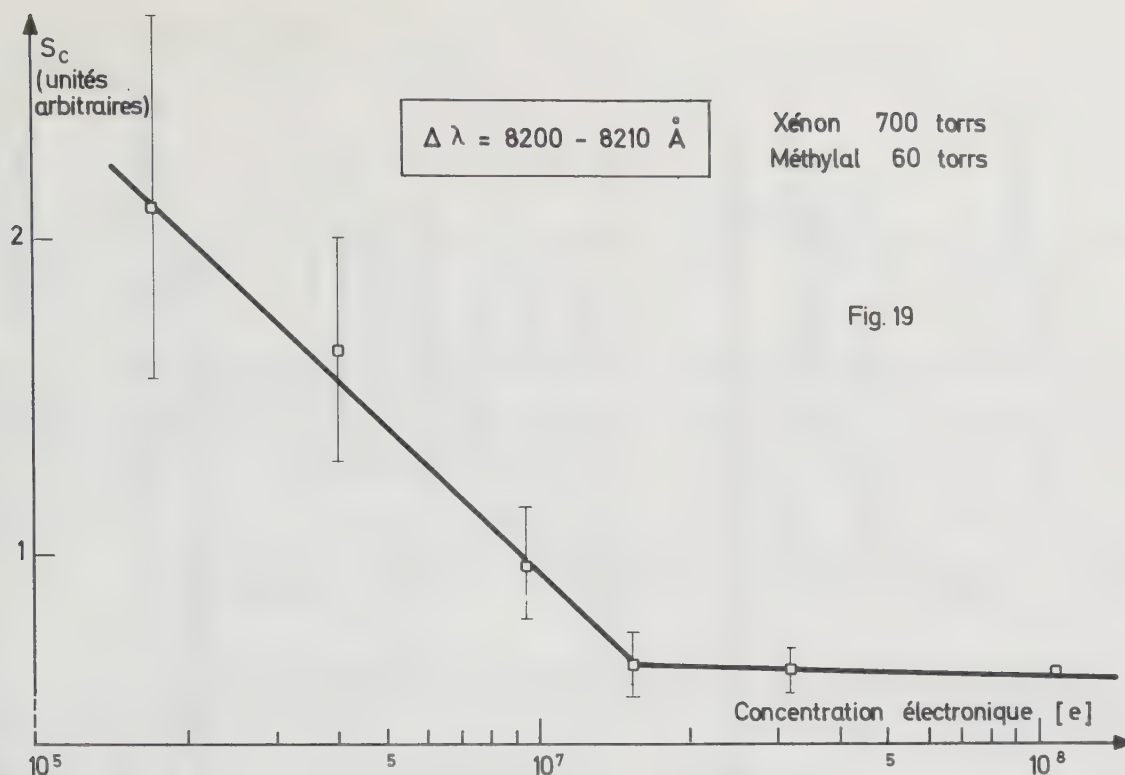
L'impulsion électrique de l'avalanche électronique permet la mesure du temps de transit (T^+) des ions positifs entre la grille et l'anode distantes de d . On a ainsi une mesure de la vitesse de déplacement des ions positifs $v_+ = \frac{d}{T^+}$.

Ce temps de transit T^+ est mesuré directement d'après l'enregistrement oscillographique de l'avalanche engendrée par les $n_0 = 700$ électrons primaires. Le début de la composante ionique est donné par la fin de la composante électronique à T^- . Etant donné qu'en général $T^- \ll T^+$, nous mesurerons T^+ à partir du temps de déclenchement de l'oscillogramme. On peut attribuer à cette mesure de T^+ , donc de v_+ une précision de l'ordre de 5 %.

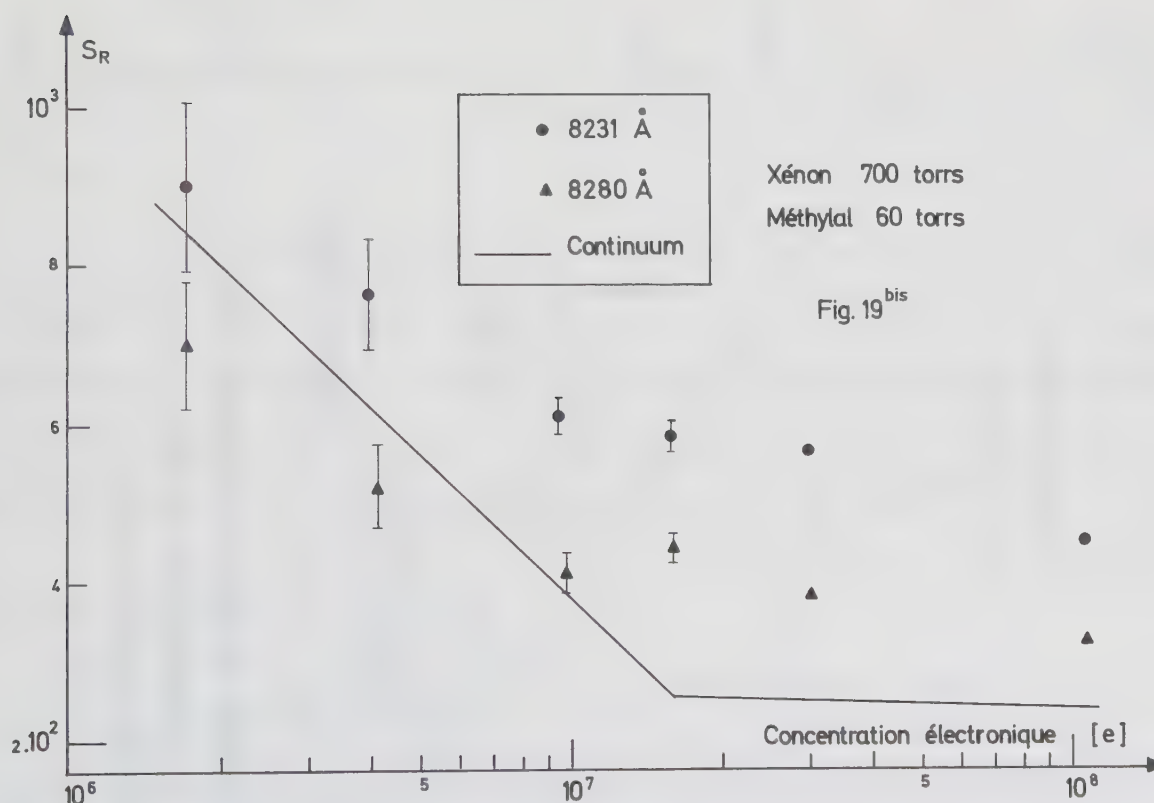
Malgré cette incertitude, ces mesures nous permettent de confirmer certaines hypothèses quant à la nature des ions.

La figure 20 résume les vitesses des ions pour les divers mélanges contenant essentiellement du xénon, mais nous n'avons pas spécifié la nature des ions / 18 /, / 19 /. La figure 21 donne les vitesses des ions CH_4^+ , $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2^+$ et $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}^+$ dans leur propre gaz. Pour les deux premiers gaz, les données sont en accord avec celles de H. RAETHER / 19 /.





Variation de S_c pour une bande de continuum en fonction du nombre d'électrons [e] de la tête d'avalanche



Variation de S_R [•, ▲] de 2 transitions optiques en fonction du nombre d'électrons [e] de la tête d'avalanche

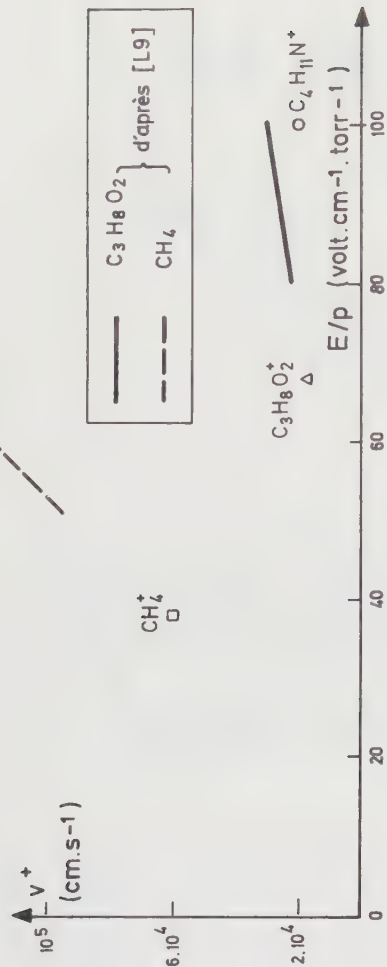


Fig. 21 - Vitesse des ions CH_4^+ , $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2^+$, $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}^+$ dans les gaz correspondants

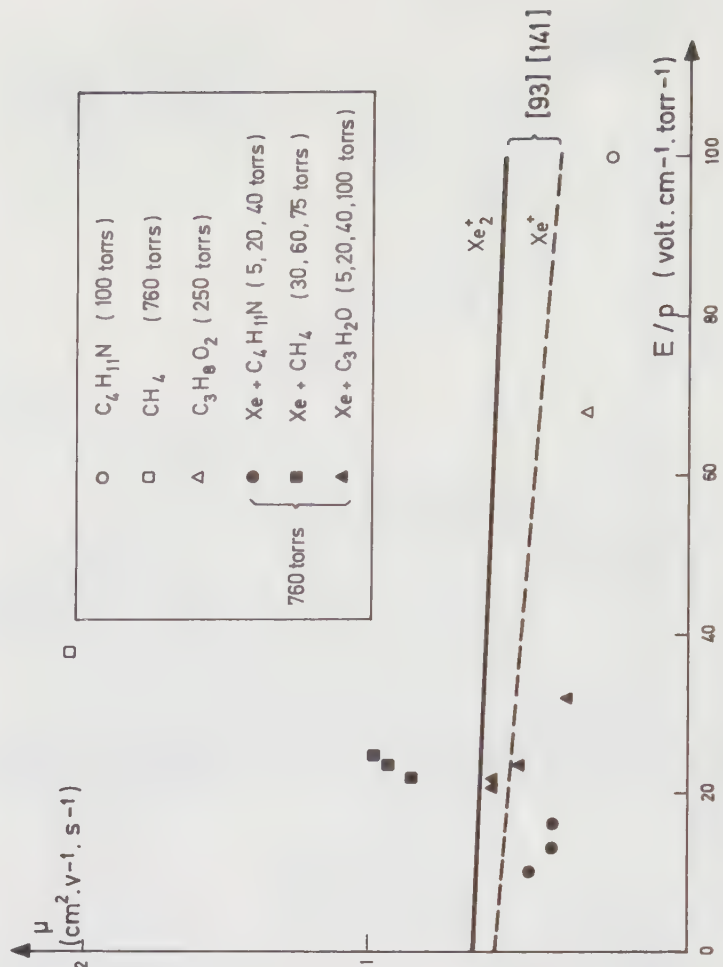


Fig. 22 - Mobilités des ions dans 3 mélanges binaires

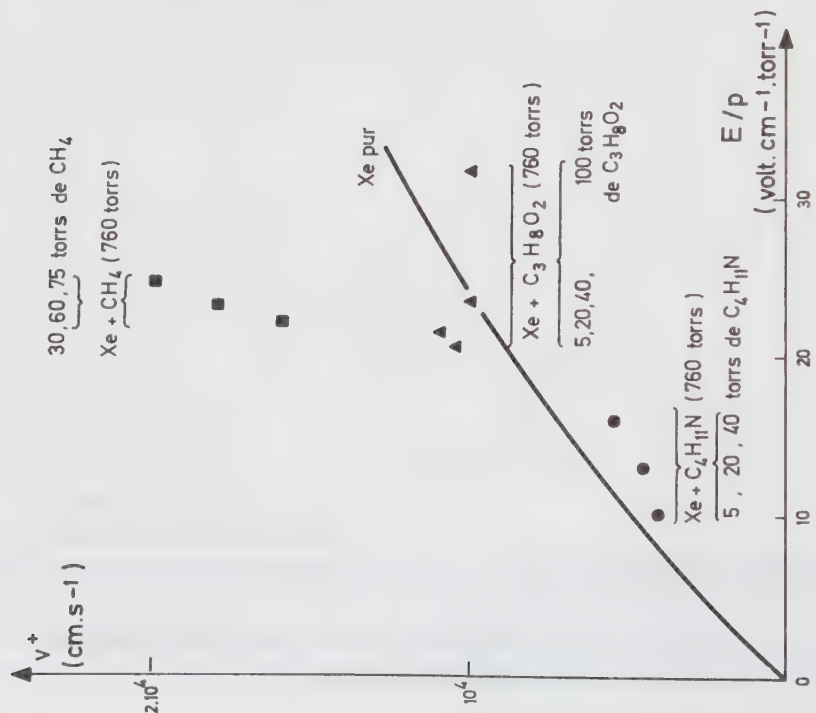


Fig. 20 - Vitesse des ions dans 3 mélanges binaires

La pression totale = 760 torrs

— Cas du xénon pur [93]

Nous avons porté sur la figure 22 la mobilité définie par l'équation :

$$\mu = \frac{v^+}{E} \cdot \left(\frac{p}{760} \right) \cdot \left(\frac{273}{T} \right)$$

En trait plein et en pointillé se trouvent les données de la littérature sur la mobilité des ions Xe_2^+ et Xe^+ / 93 / , / 96 / , / 141 / .

Nous allons utiliser la loi de BLANC pour essayer de définir la nature des ions entre la grille et l'anode pour les trois mélanges binaires utilisés. Cette loi qui exprime la mobilité des ions dans les mélanges gazeux s'écrit :

$$\frac{1}{\mu_{\text{mélange}}} = \frac{C_{\text{Xe}}}{\mu_{\text{Xe}}} + \frac{C_{\text{vapeur}}}{\mu_{\text{vapeur}}} \quad \text{avec } C_{\text{Xe}} + C_{\text{vapeur}} = 1$$

Cette formule s'applique ici car l'énergie des ions est faible et les chocs sont élastiques. Elle suppose en outre qu'il n'y a ni affinité chimique ni transfert de charge dans les mélanges choisis. Notons $\mu_A B^+$ la mobilité de l'ion B^+ dans le gaz A.

- 1er cas - Mélange xénon-méthane

Nous avons les données suivantes :

$$\begin{aligned} \left[\mu_{\text{CH}_4} \text{CH}_4^+ \right] &= 1,95 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\ \left[\mu_{\text{Xe}} \text{Xe}^+ \right] &= 0,52 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned} \quad \text{pour } E/p \sim 40 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{torr}^{-1}.$$

En utilisant la formule de BLANC, il n'est pas possible d'attribuer une mobilité aux ions Xe^+ dans les mélanges $\text{Xe} + \text{CH}_4$. Par contre, si ce sont les ions CH_4^+ , on obtient une mobilité $\mu_{\text{Xe}} \text{CH}_4^+$ qui croît avec la teneur en méthane. Si, dans notre cas, la mobilité varie peu avec le champ appliqué, il semble peu probable que, dans les mélanges xénon-méthane, les ions arrivant sur la grille soient des ions Xe^+ . Ces ions CH_4^+ pourraient avoir été créés soit par ionisation directe au cours de l'avalanche électronique soit par transfert de charge selon la réaction $\text{Xe}^+ + \text{CH}_4 \rightarrow \text{Xe} + \text{CH}_4^+$ dans la tête d'avalanche.

- 2ème cas - Mélange xénon-diéthylamine

$$\left[\mu_{\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}} \text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}^+ \right] = 0,25 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \text{ à } E/p \text{ à } 100 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{torr}^{-1}.$$

Etant donné la très grande probabilité d'ionisation de la diéthylamine par les états excités $\text{Xe}^* [5p^5 6s [3/2]^\circ]$, les ions qui cheminent entre la grille et l'anode sont des ions diéthylamine. C'est le cas des mélanges de PENNING. L'allure en fonction de la longueur d'onde de l'émission lumineuse des avalanches électroniques dans ce mélange montre bien que les états

excités du xénon au dessus du niveau 6s sont peu probables. Il faut noter que, dans ce cas, la formule de BLANC ne permet pas de préciser la nature de l'ion car la teneur en diéthylamine est faible et la mobilité de "l'ion" est voisine de celle de Xe^+ .

- 3ème cas - Mélange xénon-méthylal

$$\left[\mu_{\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2^+}^{\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2} \right] = 0,32 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \text{ à } E/p = 68 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{torr}^{-1}.$$

Là encore, pour les mêmes raisons qu'avec la diéthylamine, la formule de BLANC ne permet pas de préciser la nature de l'ion. Toutefois, étant donné que le potentiel d'ionisation du méthylal a une valeur comprise entre celles de CH_4 et de $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$, il n'est pas illogique de penser qu'une grande partie des ions arrivant sur la grille sont des ions $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2^+$.

F - PREMIER COEFFICIENT DE TOWNSEND DANS LES MELANGES BINAIRES

La mesure précise du premier coefficient de TOWNSEND est donnée par la distribution des avalanches due à un électrons unique émis par la grille / 28 /. Les données de la littérature sur α concernent presque exclusivement le cas des gaz purs, ou les mélanges de gaz rares. L'adjonction d'une vapeur organique pour obtenir de grandes amplifications a été surtout utilisée lors d'applications, dans les compteurs proportionnels ou les compteurs de GEIGER. Mais la géométrie cylindrique des compteurs, c'est-à-dire le champ non constant et l'étendue de la trace primaire n'ont pas justifié d'évaluations du coefficient α , étant donné les difficultés d'interprétation.

Dans la mesure où nous avons, par une grille, séparé l'intervalle de détection de l'espace amplification, nous sommes ramenés, pour déterminer α , à la mesure d'un nombre de charges, si l'on connaît le nombre d'électrons primaires ayant traversé la grille intermédiaire. Il a été montré dans nos conditions expérimentales que la transparence de la grille aux électrons était égale à sa transmission optique / 76 /. Ceci s'explique par la différence importante des champs entre les deux espaces. Certes, il serait illusoire d'attendre de ces mesures de α une très grande précision. La variation du nombre d'électrons traversant la grille et l'étendue de la trace primaire sont des facteurs dont il est difficile d'évaluer l'influence, compte tenu des conditions géométriques. Mais nos résultats sont en accord avec ceux de A. LANSIART pour le méthylal / 76 /.

La figure 23 résume les résultats obtenus et les données de la littérature. Ainsi pour une gamme de E/p comprise entre 15 et 25 $\text{V} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{torr}^{-1}$ les résultats expérimentaux pour une teneur en méthylal de l'ordre de 30 torrs associés au xénon sont voisins des données de KRUIHOF et PENNING pour le xénon pur / 71 /. De plus, la proportionnalité constatée entre le nombre d'électrons et le nombre de photons est bonne. La connaissance des paramètres interve-

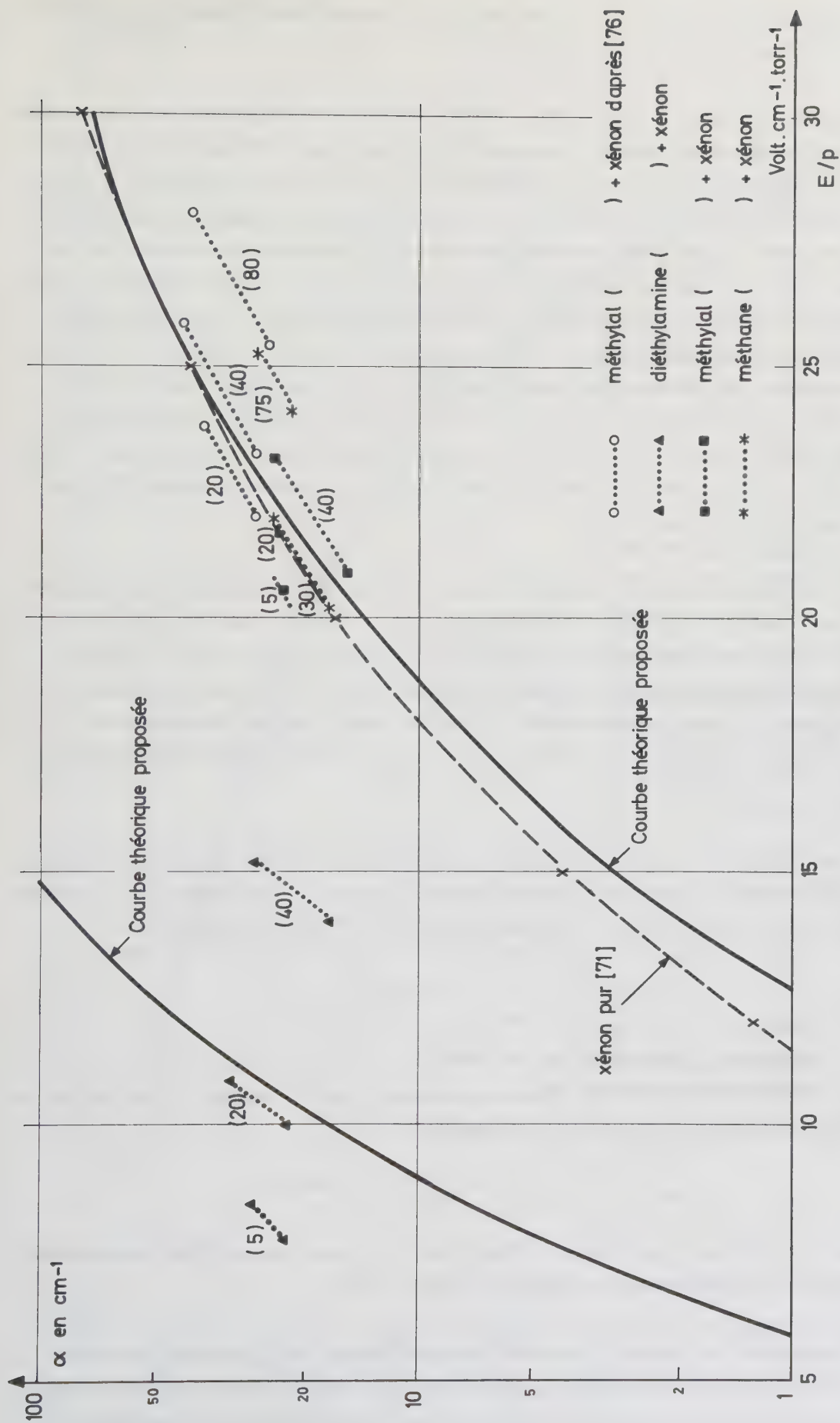


Fig. 23 - Premier coefficient de Townsend dans les 3 mélanges binaires

[Xe + CH₄] [Xe + C₃H₈O₂] et [Xe + C₄H₁₁N]

Pression totale du mélange : 760 torrs - Pression de la vapeur donnée entre parenthèses ()

nant dans l'estimation théorique de α/p en fonction de E/p devrait ainsi permettre de mieux comprendre la distribution spectrale obtenue.

Nous allons alors admettre, pour pouvoir connaître ce paramètre, que les courbes $\alpha/p = f(E/p)$ pour le xénon pur et pour le mélange (30 torrs méthylal + 730 torrs de xénon) sont voisines. Ceci revient à dire que le méthylal intervient pour absorber le continuum ultraviolet du xénon responsable des effets secondaires et pour permettre ainsi de grandes amplifications. Les molécules de vapeur ont en outre un effet accélérateur de l'avalanche électronique dans le sens du champ. Lors d'une collision, le choc est inélastique et l'électron ayant une énergie plus faible est sollicité de façon plus importante par le champ électrique. Aussi, dans les vapeurs pures, les électrons peuvent plus difficilement atteindre des énergies de quelques eV et l'amplification correspondant à $\alpha = 30$ se produit pour le méthylal à $E/p = 60 \text{ V.cm}^{-1} \cdot \text{torr}^{-1}$ et à $100 \text{ V.cm}^{-1} \cdot \text{torr}^{-1}$ pour la diéthylamine. Ce sont les atomes de xénon qui permettent aux électrons d'acquérir plus facilement ces quelques eV nécessaires pour ioniser. Il y a ionisation, lors du déplacement d'un électron entre la grille et l'anode, lorsque cet électron acquiert du fait du champ une énergie suffisante pour ioniser.

D'après la distribution en énergie de ces électrons et leur probabilité d'ionisation en fonction de cette énergie, on peut ainsi déterminer α . Ce calcul est donné en appendice pour une distribution maxwellienne des vitesses. Par suite de la présence d'une vapeur organique, les pertes inélastiques ont lieu par collision entre les électrons et les molécules de vapeur. Comme la distribution en énergie de ces pertes s'étend sur toute la gamme d'énergie entre 0 et V_i , potentiel d'ionisation du gaz, on admet qu'il en résulte une distribution maxwellienne des vitesses.

Les valeurs de α/p et de la vitesse de dérive des électrons pour $E/p = 25 \text{ V.cm}^{-1} \cdot \text{torr}^{-1}$ permettent la détermination des deux paramètres du calcul : le libre parcours λ_e en présence du champ et la fraction K d'énergie perdue par collision, pour le mélange choisi.

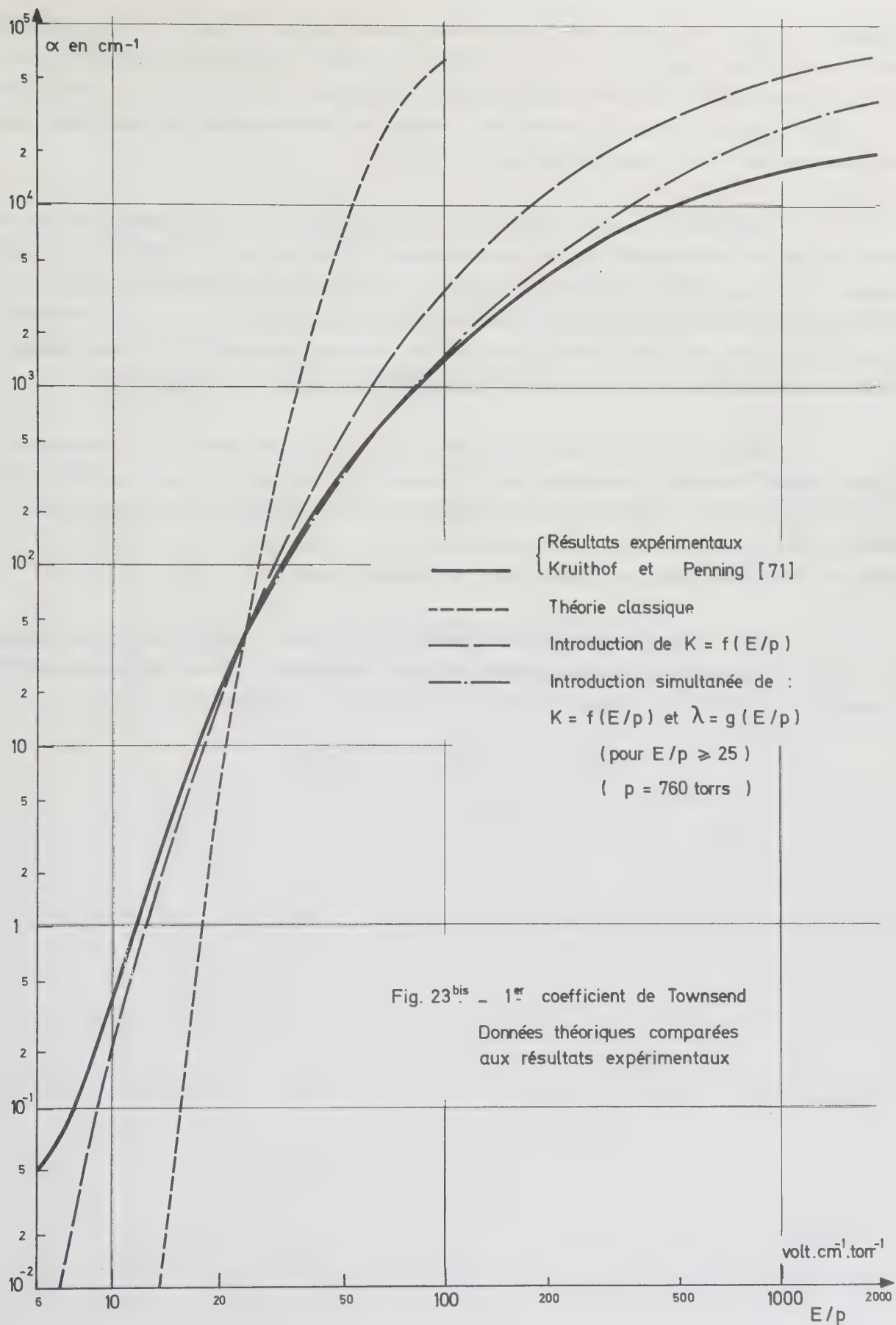
$$\lambda_e = 0,13 \mu \quad \text{et} \quad K = 0,89 \cdot 10^{-2}$$

Comme il était prévisible, λ_e est inférieur au libre parcours moyen en l'absence du champ ($\lambda_0 = 0,35 \mu$) / 76 / et K est beaucoup plus grand que la fraction X d'énergie perdue au cours d'un choc élastique ($X = 11 \cdot 10^{-6}$). On obtient ainsi :

$$\alpha = 5,54 \cdot 10^5 \left[1 + 10^{-2} E/p \right] \cdot E^{-244} / E/p$$

où α est en cm^{-1} et E/p est $\text{V.cm}^{-1} \cdot \text{torr}^{-1}$. Mais l'allure de cette courbe diffère considérablement des données expérimentales pour le xénon pur (figure 23 bis).

Nous avons été amenés à modifier les hypothèses du calcul classique en faisant dépendre λ_e et K de l'énergie moyenne du nuage électronique, c'est-à-dire du champ électrique appliqué. Le sens de variation est en fait imposé si l'on veut faire coïncider les résultats expéri-



mentaux et la théorie. Et ce sens de variation est en accord avec la littérature. Il est très difficile d'estimer la validité du modèle choisi ; la gamme de E/p choisie nous semble a priori beaucoup trop grande pour que les hypothèses soient valables à la fois pour $E/p = 6$ et $E/p = 2\,000 \text{ V.cm}^{-1} \text{ torr}^{-1}$. Néanmoins, les ordres de grandeur de α donnés par la théorie sont pour toute cette gamme voisins de ceux donnés par l'expérience (figure 23 bis).

Appliquons le modèle choisi au cas de la diéthylamine. Nous supposons que les ions créés sont les ions diéthylamine soit par ionisation directe, soit par choc avec les atomes excités de xénon. Tout se passe alors comme si le mélange avait un potentiel d'ionisation de 8,4 eV. La courbe théorique est alors en accord avec les résultats expérimentaux (figure 23). La non-introduction de la relation $K = f(E/p)$ aurait donné à α des valeurs d'un facteur 10 à 50 trop faible. Mais on ne peut considérer cet accord comme une preuve de la validité des hypothèses.

Nous avons en outre cherché à définir le sens de la variation de K en fonction de la teneur ajoutée en vapeur. On constate que K augmente avec la teneur en vapeur ajoutée, c'est-à-dire que la fraction d'énergie perdue par collision est d'autant plus grande que la teneur en vapeur est plus élevée. Ce sens de variation était attendu, les collisions avec les molécules organiques n'étant pas élastiques comme avec les atomes de xénon.

Ainsi, malgré les nombreuses hypothèses faites dans l'établissement de la relation $\alpha/p = f(E/p)$, le sens de variation des paramètres paraît satisfaisant, l'ordre de grandeur de α et l'allure de sa variation en fonction de E/p sont voisins de ceux obtenus pour le xénon pur.

DEUXIEME PARTIE

II

LES CONTINUUMS DU XENON

Notation atomique et moléculaire

Spectres continus

Les continuums d'émission dans les gaz ont fait l'objet de nombreuses études par suite de leur utilisation en spectroscopie d'absorption moléculaire. Durant de nombreuses années, les sources utilisées furent essentiellement l'émission de l'hydrogène, le continuum de LYMAN et le continuum d'HOPFIELD dans l'hélium. Puis les gaz rares se révélèrent présenter dans l'ultraviolet des spectres d'émission continus dont l'origine fut attribuée aux molécules.

Y. TANAKA / 131 / fut à l'origine de ces études. Le fait que ces continuums dans l'ultraviolet soient associés avec la raie de résonance de chacun des gaz rares laisse à penser que les continuums visibles pourraient être le résultat de la transition entre états répulsif et stable des molécules de gaz rares. Les continuums visibles émis par les gaz rares avaient alors déjà été le sujet d'études expérimentales et techniques et avaient été attribués à des rayonnements de freinage, à des recombinaisons radiatives électron-ion ou à une combinaison de ces deux phénomènes.

Depuis 1954, de nombreuses théories furent développées lors de l'obtention de tels continuums visibles. L'utilisation des gaz rares comme scintillateurs pour la détection de particules chargées ou de neutrons a augmenté encore le nombre des études sur la lumière visible émise.

Dans ce cas, l'application d'un champ électrique a accru la lumière émise mais n'a pas permis, semble-t-il, d'éclaircir le problème, étant donné l'introduction de nouveaux paramètres. Nous présentons dans cette deuxième partie quelques unes des expériences faites et des théories proposées dans la littérature. Nous les avons fait précéder d'une introduction sur la notation atomique et moléculaire du xénon, que nous avons choisie. Lors de l'évaluation de l'énergie d'un niveau excité dans le xénon, les termes électrostatiques sont du même ordre de grandeur que les termes d'interaction spin-orbite. Nous avons utilisé, pour ce couplage J-1, la notation de RACAH. La notion de dimère Xe_2 , son écriture moléculaire et les transitions possibles entre états moléculaires lié et dissocié sont ensuite présentés.

- NOTATION ATOMIQUE ET MOLECULAIRE

A - Structure atomique du xénon

La charge du xénon est 54, c'est-à-dire que l'atome neutre possède 54 électrons, dont la configuration s'écrit : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$ ou encore KLM $4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$.

Pour les systèmes comme un atome de xénon, la complexité mathématique est telle que l'équation de SCHRODINGER ne peut être résolue qu'à l'aide d'approximations / 42 /. On admet, en général, que chaque électron est caractérisé par sa propre fonction d'onde. Ainsi la fonction propre d'un atome, dans un état quantique donné, peut être approchée par une composition convenable de fonctions à un seul électron. Les fonctions d'ondes à un électron, et fréquemment les états qu'elles représentent, sont appelées orbitales.

Lorsqu'on s'intéresse à des atomes de Z croissant, l'importance relative des diverses approximations se modifie : le terme énergie d'ordre zéro c'est-à-dire l'énergie de l'atome à un électron, varie comme Z^2 . La grandeur de l'interaction coulombienne varie comme Z et les termes relativistes dépendent de $\alpha^2 Z^4$ où $\alpha = \frac{2 \pi e^2}{hc}$. Ainsi l'ordre de grandeur relatif de ces termes est 1, $\frac{1}{Z}$ et $\alpha^2 Z^2$. Aussi, lorsque Z est grand, comme dans le cas du xénon, l'interaction entre les deux électrons est petite comparée aux deux autres termes et peut être traitée comme une perturbation.

Ce n'est pas le cas des corrections relativistes, dont les effets résultent :

- de l'interaction entre les moments magnétiques de spin des électrons.
- de l'interaction électronique résultant du champ électromagnétique de l'électron.
- de la variation de masse de l'électron avec la vitesse.
- de l'interaction relativiste entre la quantité de mouvement d'un électron et le champ coulombien produit par le noyau et les autres électrons.

En laissant de côté les termes d'interactions, on est alors conduit à l'énergie d'ordre zéro, qui est la somme des termes en énergie de DIRAC pour chaque électron. Le com-

portement de chaque électron est beaucoup plus relativiste, c'est-à-dire que le couplage spin-orbite est beaucoup plus fort et l'énergie de l'électron est (pour un n donné, nombre quantique principal) gouvernée par le nombre quantique j et non par le nombre quantique l .

- Diagramme d'énergie du xénon

Dans son état fondamental, toutes les couches occupées sont remplies et par suite du principe de PAULI dans ce cas, le moment angulaire orbital, le moment angulaire de spin et le moment angulaire total sont tous nuls.

C'est pourquoi l'état fondamental a une configuration $1S_0$. Les états excités des atomes de Xe ont un coeur $5p^5$ c'est-à-dire qu'ils correspondent à des configurations $5p^5 ns$, $5p^5 np$, $5p^5 nd...$ où un électron est excité. C'est pourquoi, le diagramme en énergie de cette configuration ressemble aux systèmes ayant un électron de valence. D'autre part l'énergie d'ionisation d'un tel système dans le cas d'un coeur et d'un électron de valence est approchée par l'expression de l'énergie d'un système à un seul électron avec une constante d'écran :

$$E_i \sim \frac{[Z - s]^2 R}{n^2}$$

où R est la constante de RYDBERG, s la constante d'écran et n le numéro de la couche.

Nous avons porté sur le diagramme en énergie du xénon, les charges efficaces vues par les électrons situés sur différents niveaux d'excitation, figure 24.

On peut représenter l'énergie d'un atome de xénon par : $E = E_c + E_e + E_{ce}$ où E_c est l'énergie du coeur à configuration $5p^5$, E_e est l'énergie de l'électron excité, et E_{ce} est l'énergie d'interaction entre le coeur et l'électron excité. E_{ce} comprend les interactions électrostatiques, orbite-orbite, spin-orbite et spin-spin entre le coeur et l'électron excité, tandis que les termes correspondants relatifs aux électrons du coeur sont contenus dans E_c .

Considérons tout d'abord le coeur à configuration $5p^5$ c'est-à-dire un ion Xe^+ . Sa configuration est caractérisée par un doublet $^2P_{1/2}$, $^2P_{3/2}$. L'écart en énergie de ce doublet augmente d'ailleurs fortement quand on passe du néon au xénon, ce qui montre une augmentation du couplage spin-orbite.

Ainsi pour le coeur $L_C = 1$ et $S_C = \frac{1}{2}$ et $J_C = 3/2$ ou $1/2$.

Considérons maintenant l'électron excité et son énergie : son moment angulaire orbital est caractérisé par l , son spin par s et son moment angulaire total par $j = l + s$ ou $l - s$. En d'autres termes, ceci veut dire pour l'électron que - s'il se trouve loin du coeur, c'est-à-dire que le coeur a pour lui une charge efficace unité - les interactions électrostatiques sur l'électron excité deviennent faibles comparées aux interactions spin-orbite de l'électron excité. Dans ce cas, j est un "bon" nombre quantique et on aurait affaire à un couplage $J_c = j$ (ou couplage $J = j$).

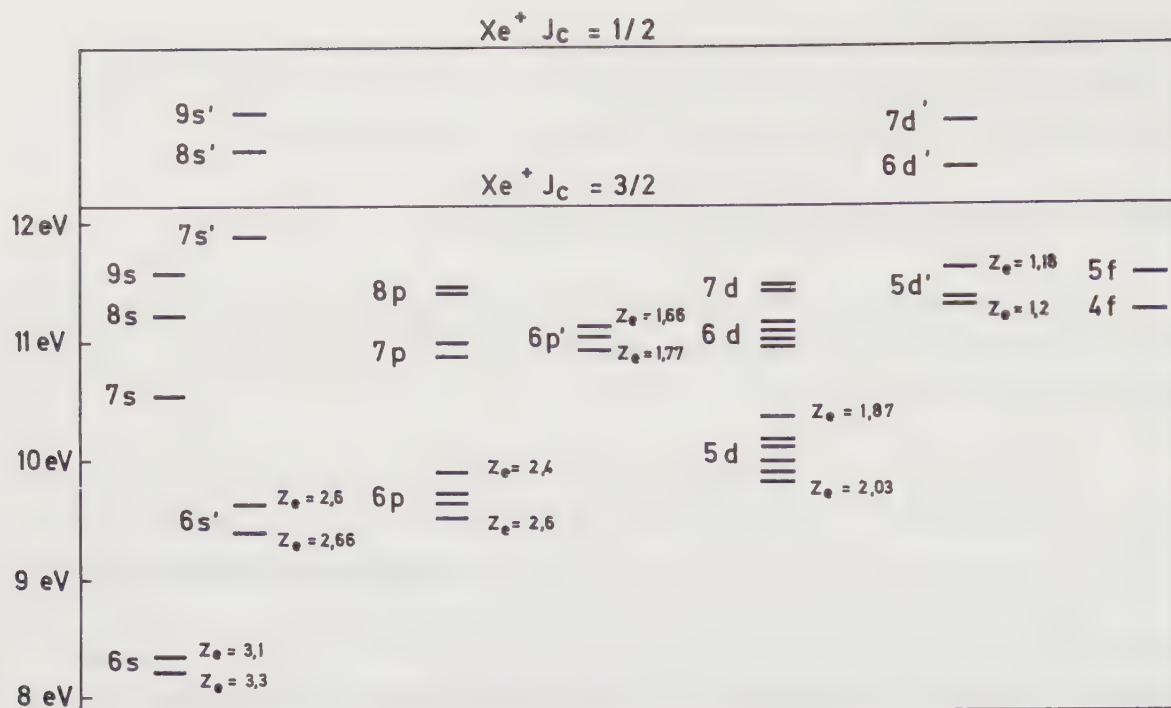


Fig.24. Charge vue par les électrons pour un atome de xénon

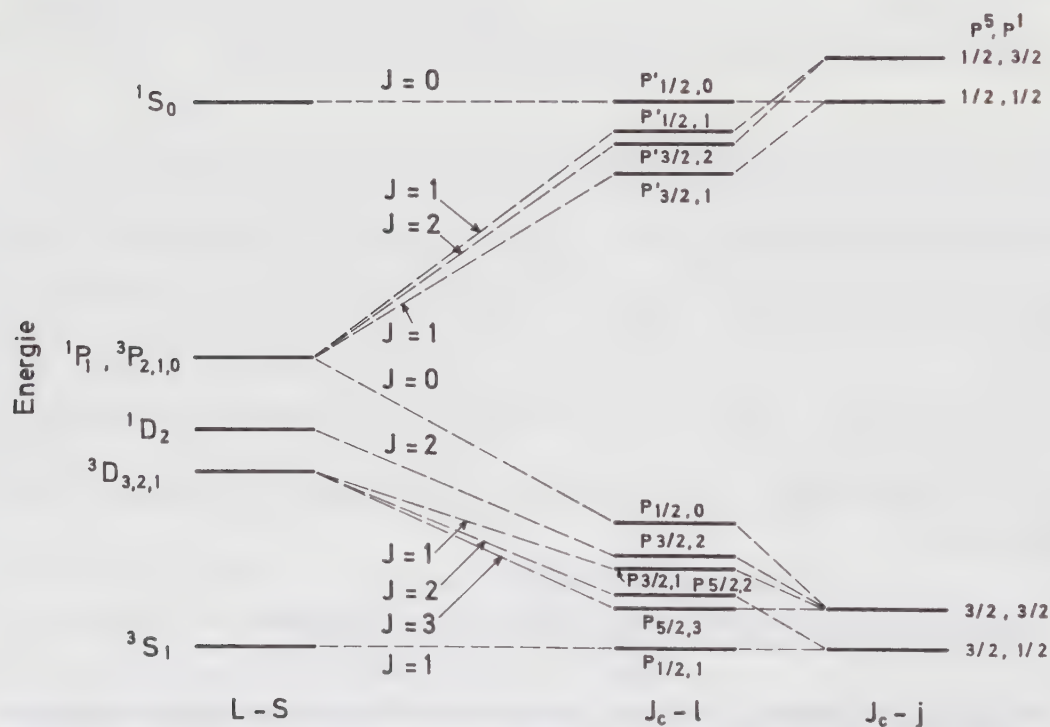


Fig.25. Relation entre le couplage L - S , le couplage $J_c - j$ et le couplage $J_c - l$

En fait, dans le cas du xénon, l'énergie de l'électron dépend à la fois de n et de l . Et comme Z_e est plutôt compris entre 2 et 3, les termes électrostatiques sont du même ordre de grandeur ou plus grands que le terme d'interaction spin-orbite pour l'électron excité et on se trouve dans une situation intermédiaire entre le couplage L-S (ou de RUSSEL-SANDERS) et le couplage J - j. C'est le couplage $J_c - l$.

La notation qui est généralement utilisée pour ces niveaux est due à RACAH / L3 /. La valeur du moment quantique azimutal l de l'électron excité s'écrit : s , p , d , f quand $J_c = 3/2$ et s' , p' , d' , f' quand $J_c = 1/2$. Le premier indice de ces lettres est le vecteur somme du moment angulaire du coeur et du moment angulaire orbital de l'électron excité. Ce moment prend les valeurs J et l , $J_c + l - 1$, ... $J_c - l$. Le second indice est la valeur de J . La figure 25 montre à titre d'exemple la notation de RACAH pour les niveaux Xe 5p⁵ 6p, comparée au couplage RUSSEL-SANDERS et au couplage $J_c - j$ / L3 /.

B - Les molécules de xénon Xe₂

Les molécules dans le cas de gaz monoatomique ou les molécules doubles dans le cas des gaz diatomiques ou polyatomiques ont été observées à l'aide des spectrographes de masse. Ainsi elles existent pour tous les gaz à des températures où l'interaction attractive de VAN DER WAALS est importante, et à une pression suffisamment élevée pour produire une fraction suffisante de collisions à 3 corps / 10 / / 55 /.

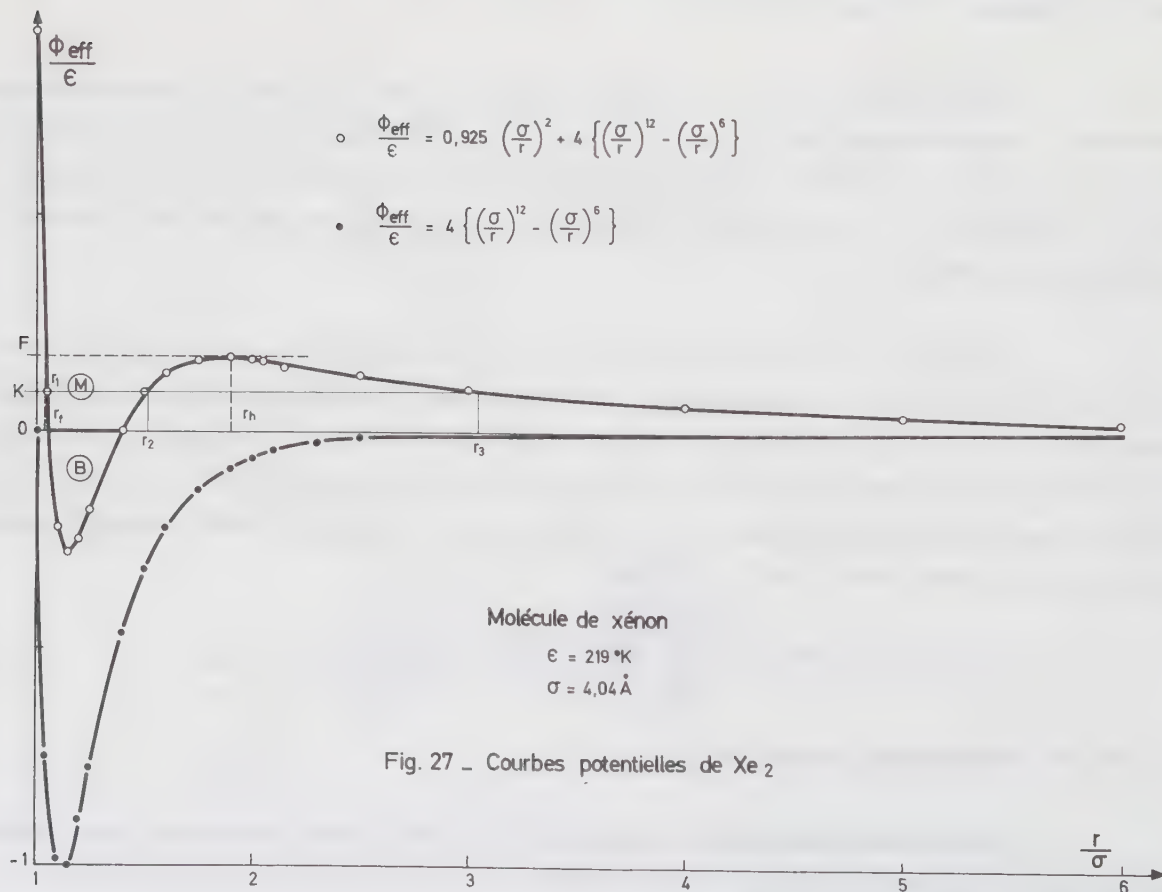
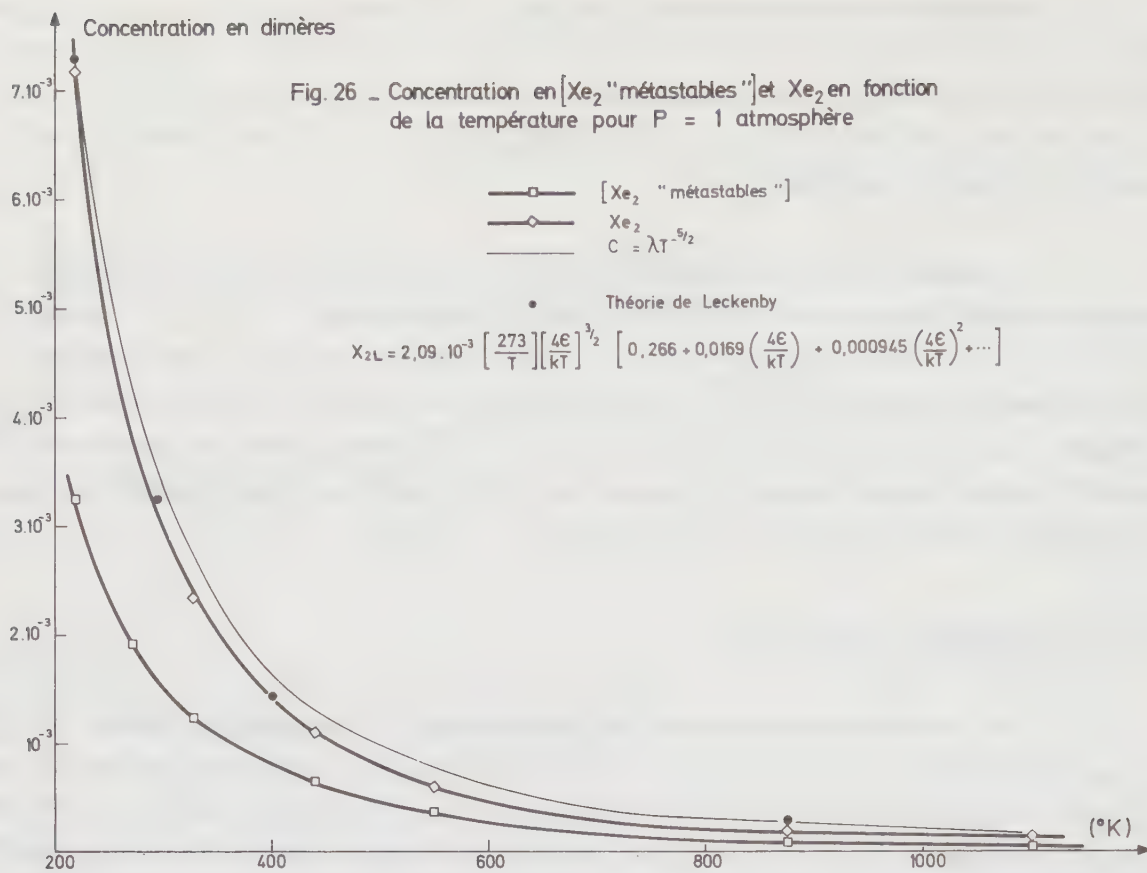
Pour le xénon, la concentration de Xe₂ , sa variation avec la température entre 180 et 300°K, sont en accord raisonnable avec les valeurs théoriquement attendues. Cette étude a été faite par R.E. LECKENBY et E.J. ROBBINS / 80 / qui obtiennent pour la concentration de Xe₂ en fonction de T les résultats, figure 26, et qui exposent une théorie simplifiée de la formation de dimères.

L'apparition d'association d'atomes ou de molécules dans un gaz est considérée depuis très longtemps comme la conséquence inévitable des forces d'attraction qui existent entre les molécules. Si le potentiel d'interaction est $\phi(r)$, on peut montrer en appliquant la statistique de MAXWELL-BOLTZMANN à un système de paires d'atomes interagissant, que la probabilité de trouver une paire dont l'écartement est compris entre r et $r + dr$ et dont l'énergie cinétique relative est comprise entre U et $U + dU$ est :

$$d^2W = A \exp \left[- \left(\frac{U + \phi(r)}{kT} \right) \right] U^{1/2} dU r^2 dr \quad (1)$$

et A est une constante de normalisation.

Puisque les forces à distance entre les molécules sont attractives, $\phi(r)$ négatif pour un large domaine d'intervalles entre molécules. Il en résulte que, pour certaines paires de molécules ou d'atomes, l'énergie totale $U + \phi(r)$ est négative. De telles paires sont appelées



"liées" car en l'absence d'interactions extérieures, chaque atome d'une paire est fixé dans le puits de potentiel de son homologue, les deux atomes orbitant indéfiniment autour de leur centre de masse.

En réalité, la liaison peut être simplement temporaire, car la molécule de xénon peut absorber assez d'énergie par collision avec d'autres molécules ou atomes pour se dissocier. En fait, seuls les processus de collisions peuvent former une molécule liée, car le fait même de la liaison implique qu'un troisième corps parte avec l'énergie en excès.

Le calcul de la concentration X_{2b} en Xe_2 , d'après la méthode de R.E. LECKENBY et E.J. ROBBINS est donné pour le potentiel de LENNARD-JONES / 6 - 12 /, figure 27 :

$$\phi(r) = 4 \mathcal{E} \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2)$$

où $\mathcal{E}$ est la profondeur maximum du puits de potentiel et σ est la limite inférieure de r pour laquelle $\phi(r) = 0$.

On obtient :

$$X_{2b} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{b_0}{V_0} P \cdot \frac{273}{T} \left(\frac{4\mathcal{E}}{kT} \right)^{3/2} \left\{ \frac{2}{3} \cdot \frac{2}{5} + \frac{2}{3} \cdot \frac{2}{5} \cdot \frac{2}{7} \cdot \frac{2}{9} \left(\frac{4\mathcal{E}}{kT} \right) + \right. \\ \left. \frac{2}{3} \cdot \frac{2}{5} \cdot \frac{2}{7} \cdot \frac{2}{9} \cdot \frac{2}{11} \cdot \frac{2}{13} \cdot 2 \left(\frac{4\mathcal{E}}{kT} \right)^2 \dots \right\}$$

où $b_0 = \frac{2}{3} \pi N_0 \sigma^3$, V_0 est le volume molaire, P la pression en atmosphère et N_0 le nombre d'Avogadro. Il résulte de cette formule que la concentration varie linéairement la pression et approximativement comme $T^{-5/2}$. On constate que les gaz avec de grands potentiels attractifs ($\mathcal{E}$ grand) comme le xénon forment très facilement des dimères.

Pour le xénon, nous avons $\mathcal{E} = 219^\circ K$ et $\sigma = 4,04 \text{ \AA} / 80 /$. A $20^\circ C$, on trouve $X_{2b} = 3\,250 P$ où X_{2b} est exprimé en ppm et P en atmosphères.

La variation de X_{2L} en fonction de la température pour $P = 1$ atmosphère donne :

$$X_{2b} = 2,09 \cdot 10^{-3} \left[\frac{273}{T} \right] \left[\frac{4\mathcal{E}}{kT} \right]^{3/2} \left\{ 0,266 + 0,0169 \left(\frac{4\mathcal{E}}{kT} \right) + 0,000945 \left(\frac{4\mathcal{E}}{kT} \right)^2 + \dots \right\}$$

Cette variation est, en première approximation, en $T^{-5/2}$. Ainsi une variation de $\pm 27^\circ C$ entraîne une variation du nombre de dimères de $\pm 2,5 \%$.

L'allure de la courbe est représentée figure 26.

- Calcul de l'énergie de liaison d'un dimère Xe_2

L'énergie moyenne de liaison d'un dimère peut être calculée par une approche mathématique analogue à celle utilisée pour obtenir X_{2b} . Considérons un dimère dans lequel les atomes qui le constituent ont, simultanément, l'espacement r et l'énergie cinétique relative U .

La quantité d'énergie nécessaire pour amener une paire à une énergie zéro, de sorte que les deux atomes peuvent se séparer, est donnée par : $E = - [U + \phi(r)]$ (4). C'est ce qu'on appelle l'énergie de liaison.

Comme précédemment, on exclut dans ce calcul la possibilité pour un dimère d'absorber une quantité d'énergie plus grande en continuant d'exister sous forme "métastable".

La valeur moyenne de l'énergie peut être obtenue directement de la fonction de probabilité en U et r .

$$\bar{E} = - \frac{\iint (U + \phi(r)) d^2W}{\iint d^2W} \quad (5)$$

Dans le cas du potentiel de LENNARD-JONES, nous avons à nouveau pour les limites d'intégration $\sigma < r < \infty$ et $0 < U < -\phi(r)$:

$$\bar{E} = - \frac{\int_{r=\sigma}^{r=\infty} \int_{U=0}^{U=-\phi(r)} [U + \phi(r)] \exp \left[- \left(\frac{U + \phi(r)}{kT} \right) \right] U^{1/2} dU r^2 dr}{\int_{r=\sigma}^{r=\infty} \int_{U=0}^{U=-\phi(r)} \exp \left[- \left(\frac{U + \phi(r)}{kT} \right) \right] U^{1/2} dU r^2 dr.}$$

L'intégration donne :

$$\frac{\bar{E}}{\epsilon} = \frac{16}{63} \cdot \frac{\left[1 + \frac{2^2 \cdot 2 \cdot 2}{11 \cdot 13} \left(\frac{4\epsilon}{kT} \right) + \frac{24 \cdot 3 \cdot 3}{11 \cdot 13 \cdot 15 \cdot 17} \cdot \left(\frac{4\epsilon}{kT} \right)^2 + \dots \right]}{\left[1 + \frac{2^2}{7 \cdot 9} \cdot \left(\frac{4\epsilon}{kT} \right) + \frac{24 \cdot 2}{7 \cdot 9 \cdot 11 \cdot 13} \left(\frac{4\epsilon}{kT} \right)^2 + \dots \right]}$$

On constate que la valeur de $\bar{E}$ est peu sensible à la température. Elle varie de 0,254 ϵ pour $T \propto$ à 0,308 ϵ pour $T = \frac{\epsilon}{k}$.

Dans le cas du xénon à la pression atmosphérique, avec $T = 293^\circ\text{K}$, on obtient : $\frac{\bar{E}}{\epsilon} = 0,28$. On peut en déduire l'énergie de liaison exprimée en eV. Pour le xénon, $\epsilon = 219^\circ\text{K}$, c'est-à-dire $\epsilon = 1,9 \cdot 10^{-2}$ eV, et à 293°K , $\bar{E} \neq 0,5 \cdot 10^{-2}$ eV.

Nous allons maintenant utiliser cette donnée, pour obtenir la courbe énergie potentielle du système Xe_2 . Nous allons définir l'énergie potentielle du système à l'aide d'un potentiel d'interaction du type LENNARD-JONES, en tenant compte de plus de l'énergie cinétique relative des deux atomes de xénon. L'énergie potentielle réelle du système s'écrit :

$$\phi_{\text{eff}}(r, L) = \phi(r) + \frac{L}{r^2}$$

où $L = K b^2$, K est l'énergie cinétique relative initiale et b est le paramètre d'impact. $K = \frac{\mu g^2}{2}$, s'exprime en fonction de la masse réduite μ du dimère Xe_2 $\left\{ \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{m}{2} \right\}$ et de la vitesse relative initiale des deux atomes g .

Dans la mesure où l'on s'intéresse à l'intervalle entre les atomes en fonction du temps, la cinématique est la même que pour le mouvement à une dimension d'une particule de masse μ et d'énergie K se déplaçant dans le champ de potentiel $\phi_{\text{eff}}(r, L)$. Le terme $\frac{L}{r^2}$ s'appelle énergie centrifuge. Le moment angulaire de la collision est $M = \mu g b$ et le moment d'inertie du système en collision est $I = \mu r^2$. Ainsi, le potentiel centrifuge est $\frac{L}{r^2} = \frac{M^2}{2 I}$ qui est la forme habituelle de l'énergie dans le cas d'un mouvement de rotation.

Le calcul de LECKENBY nous a donné pour la valeur de $\left(\frac{\phi_{\text{eff}}}{\epsilon}\right)_{\text{min}} = -0,28$ dans le cas du Xe_2 . Ceci nous donne la valeur de L . On trouve $L = 0,925 \epsilon \sigma^2$.

Ainsi, pour le Xe_2 :

on a $\phi_{\text{eff}} = 4 \epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] + 0,925 \epsilon \sigma^2$ et ϕ_{eff} est minimum pour $\frac{r}{\sigma} = 1,15$ (à comparer avec / 5 /).

La figure 27 nous donne la représentation graphique de $\frac{\phi_{\text{eff}}}{\epsilon}$ pour $\epsilon = 219^\circ\text{K} / 44 /$. Ainsi la fonction potentielle présente à la fois un maximum et un minimum / 16 /. L'énergie du minimum vaut $-0,28 \epsilon$ et l'énergie du maximum $0,175 \epsilon$.

Sur la figure 27, nous avons délimité deux zones = B et M. La région B correspond au dimère dont l'énergie est inférieure à celle des deux atomes séparés. Les dimères en B correspondent à des Xe_2 qui ne peuvent donner $\text{Xe} + \text{Xe}$ que par collision avec un autre Xe. La région M correspond à un dimère dont l'énergie est supérieure à celle des deux atomes séparés. Du point de vue de la mécanique classique, les atomes peuvent être libérés seulement par collision avec une autre molécule, mais au point de vue de la mécanique quantique, les dimères M sont des molécules Xe_2 "métastables" qui peuvent se dissocier par passage au travers de la barrière de potentiel. Si la période de dissociation est plus grande que le temps moyen entre deux collisions, les dimères M se comportent comme les dimères B. Mais si le temps entre les collisions est grand comparé à la période de dissociation, les dimères M se comportent davantage comme des atomes libres. Dans le cas du xénon à la pression atmosphérique, le temps entre les collisions est de l'ordre de $0,66 \cdot 10^{-10}$ sec, la plupart des dimères "métastables" ne se dissocient pas avant d'avoir subi une collision.

Cette distinction entre molécules liées et molécules "métastables" fut introduite dans le deuxième coefficient du viriel par D.E. STOGRYN et J.O. HIRSCHFELDER / 123 / / 124 /. Ces auteurs ont étudié le deuxième coefficient du viriel dans le cas d'atomes agissant avec un potentiel à symétrie sphérique.

L'équation d'état d'un gaz peut se développer sous la forme :

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \dots$$

Ici $B(T)$ est le second coefficient du viriel et peut s'exprimer à l'aide de l'énergie d'interaction entre paires de molécules ou d'atomes / 64 /.

Si le potentiel intermoléculaire, $\phi(r)$ dépend seulement de la séparation r et non de l'orientation relative des deux atomes ou molécules :

alors

$$B(T) = 2 \pi N \int_0^{\infty} \left[1 - \exp\left(-\frac{\phi(r)}{kT}\right) \right] r^2 dr.$$

$B(T)$ peut se diviser en trois : $B(T) = B_f(T) + B_b(T) + B_m(T)$.

- $B_f(T)$ est la contribution due aux atomes qui interagissent, mais qui sont libres de se séparer après l'interaction.
- $B_b(T)$ est la contribution liée à la constante d'équilibre de formation des atomes ou molécules doubles liées (dimères).
- $B_m(T)$ est la contribution liée à la constante d'équilibre de formation de dimères "métastables" liés qui, selon la mécanique quantique, peuvent se dissocier et selon la mécanique classique, sont fermement liés.

Donnons maintenant les résultats de l'évaluation des trois parties B_f , B_m et B_b du second viriel dans le cas du potentiel de LENNARD-JONES.

Il est commode d'utiliser des variables réduites. Ceci permet en outre une tabulation facile des résultats numériques.

Posons $r^* = \frac{r}{\sigma}$, $b^* = \frac{b}{\sigma}$; $K^* = \frac{K}{\epsilon}$; $\phi^* = \frac{\phi}{\epsilon}$; $T^* = \frac{kT}{\epsilon}$

La fraction molaire des molécules doubles est donnée approximativement par :

$$X_2 = -b_0 \left[B_b^* + B_m^* \right] - \frac{n}{V}$$

où n est le nombre de moles, V le volume et b_0 le covolume.

$$X \text{ se dissocie en } \cdot X_{2b} = -b_o B_b^* \frac{n}{V}$$

$$\cdot X_{2m} = -b_o B_m^* \frac{n}{V}$$

Nous donnons les résultats numériques pour $n = 1$ et $V = 2,24 \cdot 10^4 \text{ cm}^3$. Ces résultats ont été calculés pour $\mathcal{E} = 219^\circ\text{K}$ et $b_o = 80,5 \text{ cm}^3/\text{mole}$.

T^*	1	1,25	1,5	2	5	4	5
$T^\circ\text{K}$	219°K	273°K	328°K	438°K	547°K	875°K	1095°K
p_{atm}	0,8	1	1,2	1,6	2	3,2	4
X_{2b}	0,00572	0,00386	0,00282	0,00175	0,00122	0,000575	0,00048
X_{2m}	0,00260	0,00192	0,00149	0,00100	0,000726	0,000366	0,000266
pour $p = 1 \text{ atm}$	1	1	1	1	1	1	1
X_{2b}	0,00715	0,00386	0,00235	0,0011	0,00061	0,000175	0,00012
X_{2m}	0,00325	0,00192	0,00124	0,000625	0,000363	0,000115	0,0000665

Nous avons porté ces résultats sur la figure 26.

Nous avons ainsi sur cette figure :

- La concentration à une atmosphère de X_{2b} en fonction de la température.
- La concentration à une atmosphère de X_{2m} en fonction de la température.
- La concentration en X_{2L} d'après la théorie approchée de LECKENBY.
- Une courbe du type $\lambda = CT^{-5/2}$.

- Durée de vie des Xe_{2m} : dimères "métastables"

D'un point de vue classique, le dimère "métastable" a une période de vibration t . C'est le temps, calculé en classique, mis pour le système pour aller d'un bord à l'autre du puits de potentiel :

$$\text{Ainsi } t = 2 \int_{r_1}^{r_2} \frac{dr}{\left[\frac{2}{\mu} (E - \phi_{\text{eff}}) \right]^{1/2}}$$

où r_1 et r_2 sont les limites de r pour K et Kb^2 fixés, figure 27.

D'après la mécanique quantique, il y a une probabilité de transmission, θ , qu'une particule, frappant la barrière en r_2 , traverse la barrière. Ainsi P , la probabilité de dissociation en une seconde est $P = \frac{\theta}{t}$ et la durée de vie moyenne $\tau = \frac{1}{P} = \frac{t}{\theta}$.

D'après la théorie choisie $\theta = \exp(-2G)$ avec $G = \frac{1}{h} \int_{r_2}^{r_3} [2\mu(\phi_{\text{eff}} - K)]^{1/2} dr$.

r_2 et r_3 sont représentés sur la figure 27.

Dans le calcul de τ , on est amené à introduire le paramètre : $\Lambda^* = \frac{h}{\sigma(m\epsilon)^{1/2}}$.
Pour le xénon, ce paramètre sans dimension vaut 0,0635 / 24 /.

Prenons le cas où $\frac{L}{\epsilon \sigma^2} = 0,925 = \frac{K}{\epsilon} \cdot \frac{b^2}{2} = K^* b^{*2}$. On en déduit, par extrapolation linéaire des données de STOZRYN, que pour $K = 0,125 \epsilon$, la durée de vie de l'état "métastable" est de l'ordre de 1 seconde $\rightarrow$ puisque le temps entre les collisions est de l'ordre de 10^{-9} à 10^{-10} seconde à une pression de 1 atmosphère et à la température ambiante, les dimères "métastables" ne se dissocient pas avant d'avoir subi une collision.

C - Ecriture spectroscopique du xénon moléculaire

Pour étudier les phénomènes moléculaires, les auteurs ont cherché, à partir d'hypothèses simples, à formuler une fonction d'onde pour une molécule. La théorie des orbitales moléculaires a permis d'apporter une écriture et d'expliquer théoriquement certains résultats expérimentaux.

Mais, des calculs aussi détaillés que ceux pour l'hydrogène ou l'hélium n'ont jamais été faits pour d'autres molécules homonucléaires. C'est pourquoi nous ne disposons pas, dans le cas du xénon, de nombreuses données.

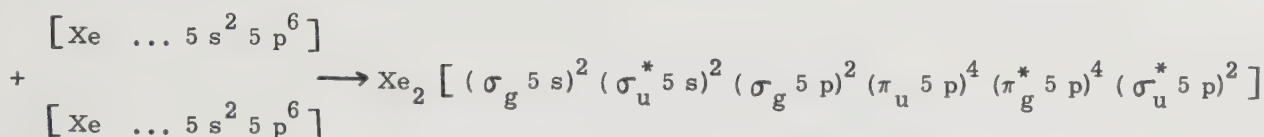
On admet toutefois que, lorsqu'on approche deux atomes de xénon l'un près de l'autre, chaque orbitale ψ_1 (ou ψ_2) se combine en deux orbitales moléculaires dont les formes sont $\psi_1 \pm \psi_2$. Une de ces orbitales est liante, l'autre antiliante tandis qu'aux grandes distances, les énergies de deux orbitales moléculaires tendent vers l'énergie des deux orbitales atomiques.

Ces orbitales moléculaires ont des symétries et peuvent être classées d'après / 92 / :

- 1°- leur symétrie autour de l'axe moléculaire. Ce sont les orbitales σ ou π affectées de l'indice u ou g selon leur symétrie ou leur antisymétrie par rapport au centre de la molécule.
- 2°- leur caractère liant ou antiliant. Le caractère antiliant est schématisé par *.
- 3°- les orbitales atomiques en lesquelles elles sont séparées à grande distance.

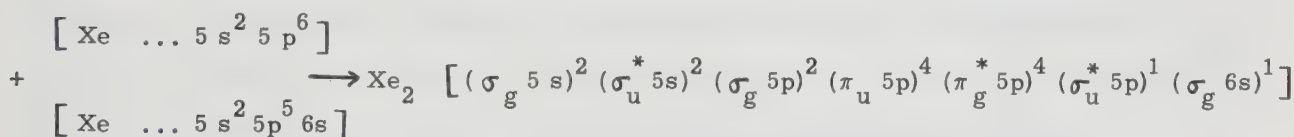
Nous ne disposons pas de l'énergie relative des orbitales moléculaires d'une molécule de xénon. Aussi allons nous employer la notation la plus simple, en partant du fait que les orbitales moléculaires sont du type σ ou π dans le cas du xénon et en les écrivant dans l'ordre. Ainsi l'orbitale la plus basse est de 1σ , la suivante 2σ

Ainsi pour les 16 électrons extérieurs du Xe_2 , la configuration de l'état fondamental de la molécule de Xe_2 peut être représentée comme suit :



Pour ces 16 électrons extérieurs, il y a 8 électrons liants et 8 antiliants et une molécule stable ne peut être formée. Pour la molécule de Xe_2 , nous allons la considérer comme l'association d'un atome neutre et d'un atome excité $\left[\text{Xe}^* \dots 5s^2 5p^5 6s \right]$.

La configuration de l'état excité Xe_2^* de la molécule de Xe_2 peut alors s'écrire :



Une configuration stable serait possible avec une terminaison $(\pi_g^* 5p)^4$. En outre l'électron $(\sigma_u^* 5p)^1$ est antiliant et l'électron $(\sigma_g 6s)^1$ est liant. Tout se passe alors comme si ces deux électrons annulaient leurs effets. Le bilan serait alors la formation d'une molécule stable ayant une simple liaison.

- Ecriture spectroscopique

Nous allons utiliser la notation de HUND (cas c).

Dans ce cas, les nombres quantiques J_1 et J_2 des deux atomes sont couplés pour obtenir le nombre quantique moléculaire Ω . Comme nous sommes ici en présence d'une molécule homonucléaire, nous introduisons les indices g ou u qui caractérisent la symétrie ou l'antisymétrie par rapport au centre de la molécule. Les signes $+$ ou $-$ caractérisent en outre la symétrie ou l'antisymétrie par rapport à un plan de symétrie σ_v .

Ainsi l'état fondamental du xénon moléculaire correspond à $J_1 = 0$, $J_2 = 0$ et $\Omega = 0$ avec la symétrie g et la symétrie $+$. L'état fondamental du xénon s'écrit ainsi 0_g^+ (ou $1 \sum_g^+$ dans l'écriture correspond au couplage de HUND - cas b).

Quand les deux atomes de xénon ne sont pas dans des états électroniques semblables, comme dans l'association $\text{Xe} - \text{Xe}^*$, chaque état moléculaire existe deux fois, l'un avec la symétrie u, l'autre avec la symétrie g.

Pour le Xe^* , nous avons en fait quatre états excités correspondant au passage d'un électron $5p^6$ à un niveau $6s$.

Ce sont :

$$\begin{array}{llll} 6s \left[\frac{3}{2} \right]^\circ & J = 2 \\ 6s \left[\frac{3}{2} \right]^\circ & J = 1 & \text{et } 6s' \left[\frac{1}{2} \right]^\circ & J = 1 \\ 6s' \left[\frac{1}{2} \right]^\circ & J = 0 \end{array}$$

Les trois premiers états donnent naissance aux configurations moléculaires suivantes : $\{2u, 2g, 1u, 1g, 0_u^-, 0_g^-\}$ et le quatrième état excité donne naissance aux quatre états moléculaires : $\{1u, 1g, 0_u^+, 0_g^+\}$ On a ainsi défini dix états moléculaires.

Si l'on considère maintenant les transitions entre ces dix états et l'état fondamental 0_g^+ , on doit tenir compte des règles de sélection $g \leftrightarrow u$, $g \not\leftrightarrow g$, $u \not\leftrightarrow u$, $0^+ \leftrightarrow 0^+$, $0^- \not\leftrightarrow 0^+$ et $\Delta\Omega = 0 \pm 1$.

Ainsi les seules transitions possibles sont :

$$1u \rightarrow 0_g^+ \quad \text{et} \quad \left\{ \begin{array}{l} 1u \rightarrow 0_g^+ \\ 0_u^+ \rightarrow 0_g^+ \end{array} \right.$$

- SPECTRES CONTINUS

Selon le principe de FRANCK-CONDON, les transitions depuis le niveau de vibration le plus bas ($v' = 0$) de l'état électronique excité ont lieu vers des points A et B de la courbe énergie potentielle continue de l'état inférieur (figure 28c). Le spectre résultant, dû aux transitions entre les deux courbes comprises entre A et B, est un spectre continu.

En même temps que le système va vers l'état plus bas, une dissociation se produit. Les atomes s'en vont avec des énergies cinétiques fonction de l'énergie du photon émis, c'est-à-dire que de la hauteur CD au-dessus de l'asymptote du point atteint (B) après l'émission du photon. Plus la pente de la courbe potentielle est grande, plus l'énergie cinétique peut être grande et plus l'extension du spectre continu peut être importante. Si différents états de vibrations de l'état supérieur sont excités, l'extension du continuum est encore augmentée. Un exemple de continuum de ce type, qui s'étend de 1 600 Å à 5 000 Å, est le cas de l'hydrogène.

Dans le cas des figures a) et b), outre les forces répulsives qui entrent en jeu à très courtes distances, seules les forces de VAN DER WAALS agissent entre les atomes neutres de xénon. Ces forces de VAN DER WAALS donnent naissance à un très léger minimum dans la courbe énergie potentielle/ 81 /. A la température ambiante ($\sim 300^\circ\text{K}$), kT est supérieur à l'énergie de dissociation, la plupart des molécules sont dissociées, et si la pression est faible, on est en présence d'un gaz monoatomique.

En émission comme en absorption, on a un spectre de raies qui correspond aux différences d'énergie entre les asymptotes des courbes potentielles.

Si la pression augmente, les atomes sont relativement souvent en état de collision (parfois appelé état de quasi-molécule). Dans ce cas, l'énergie potentielle est différente de celle des atomes séparés. Les atomes ont alors des énergies potentielles et cinétiques telles que toutes les distances r sont possibles et un spectre continu en résulte.

La distribution en intensité de ces continuums est en général différente de celle des continuums en absorption correspondants. En effet en absorption, la transition C D est seule

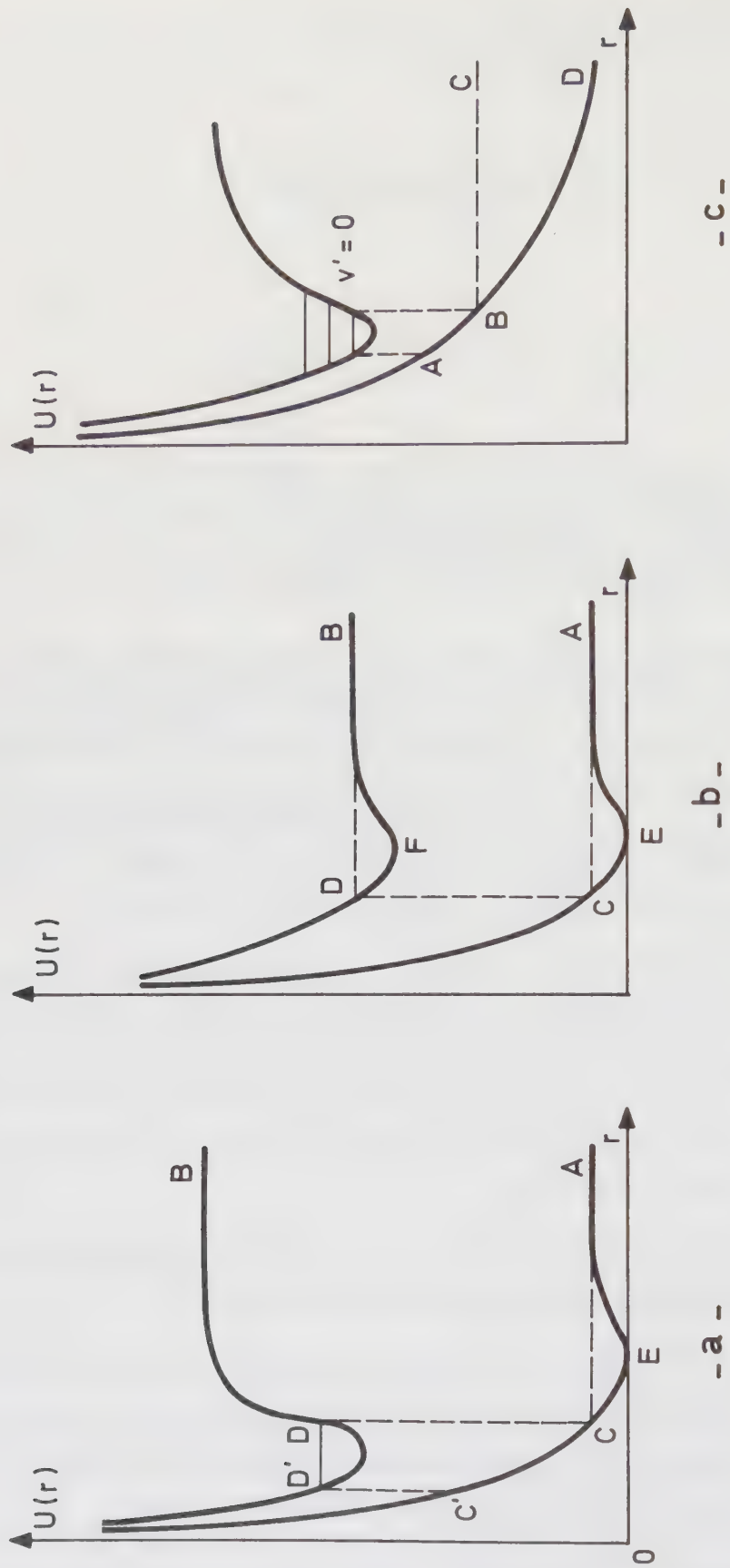


Fig. 28 - Spectres continus - Etat inférieur répulsif

possible, tandis qu'en émission, les transitions CD et C'D' sont possibles, ce qui conduit à des maxima d'intensité vers de plus grandes longueurs d'onde. De plus, en émission, les populations des niveaux de vibration des états supérieurs interviennent.

On a également constaté la présence d'un continuum en émission, alors qu'on n'observait aucun continuum en absorption. Ceci est possible si la transition depuis l'état supérieur stable vers l'état inférieur instable est peu probable à grande distance (cas de l'émission). C'est l'exemple caractéristique du cas où la probabilité de transition électronique varie avec la distance internucléaire. Cette variation particulièrement importante de la probabilité de transition électronique se produit quand la transition est interdite pour les atomes séparés, mais permise pour la molécule.

A - Le continuum ultraviolet du xénon

Les sources de lumière ultraviolette ont fait l'objet de nombreuses études car elles sont nécessaires pour servir de référence dans les mesures d'absorption.

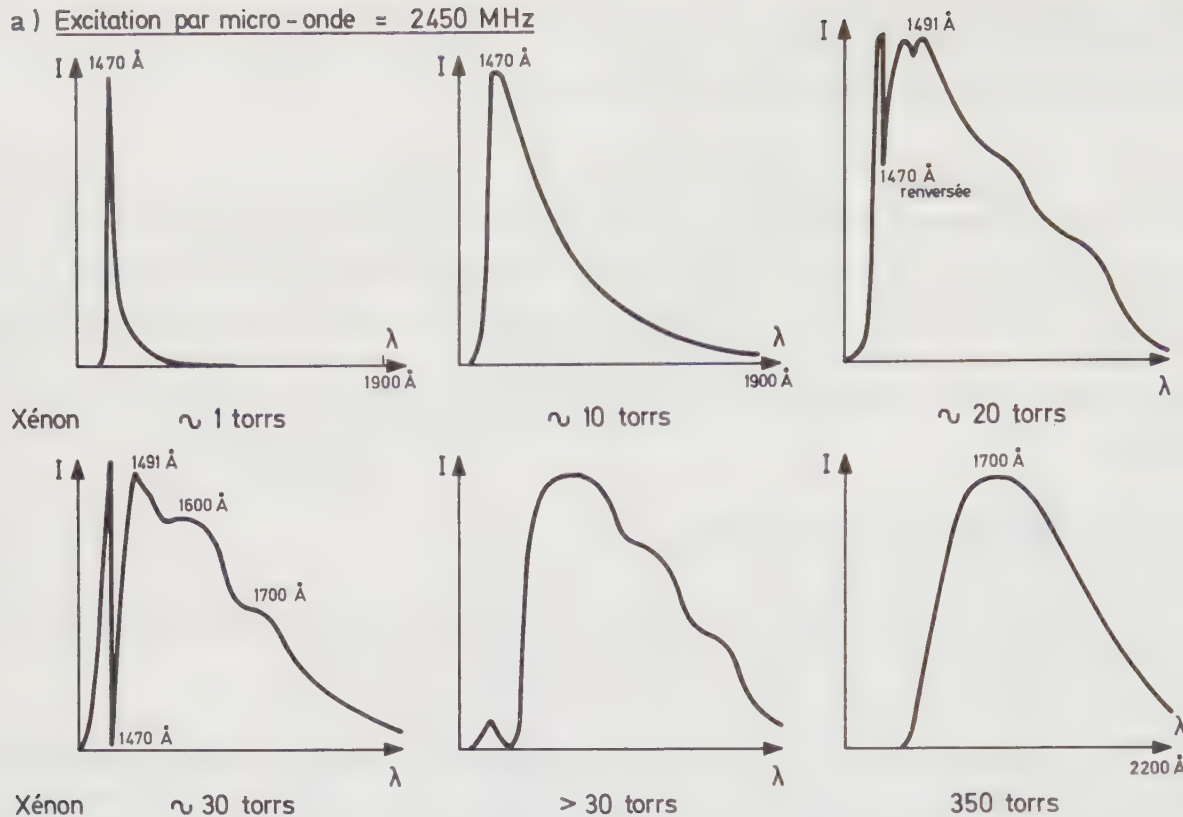
Ce sont TANAKA Y. et ZELIKOFF M. (1954) qui mirent en évidence un important spectre d'émission du xénon accompagné de la raie de résonance à $1\,470\text{ Å}$, au cours de l'étude d'excitation par micro-onde des gaz rares dans l'ultraviolet du vide / 131 /. L'excitation micro-onde était fournie par un magnétron de 125 Watts fonctionnant à 2 450 MHz.

Si pour des faibles pressions (< 1 torr), les raies de Xe I sont étroites et bien définies, lorsque la pression augmente, les raies en dessous de $1\,470\text{ Å}$ s'affaiblissent, tandis que la raie à $1\,470\text{ Å}$ devient plus intense et s'élargit de façon asymétrique vers le rouge, pour atteindre $2\,200\text{ Å}$ vers 30 torrs.

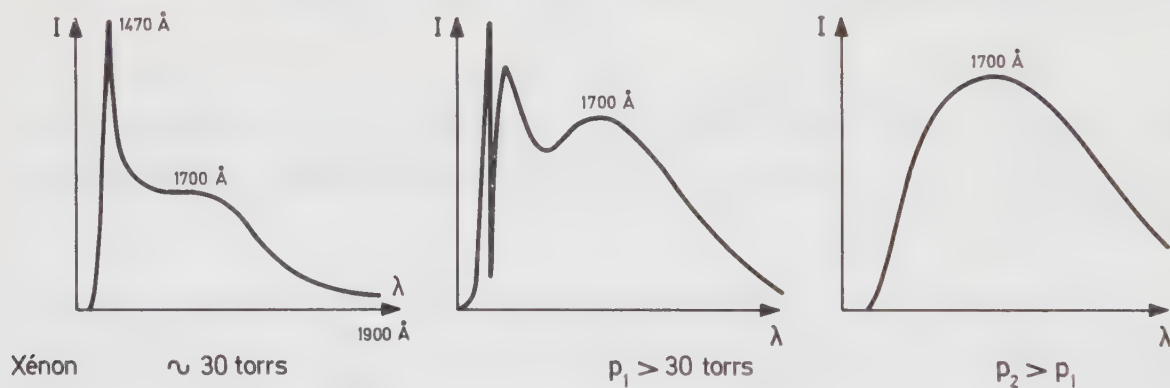
A $1\,491\text{ Å}$, les auteurs mettent en évidence également une structure de bande déportée vers le rouge. Ceci correspondrait à la transition interdite $[\text{Xe}^* 5p^5 6s J = 2 \rightarrow \text{Xe} 5p^6 J = 0]$ du niveau métastable. Il existerait ainsi deux états excités qui seraient responsables du continuum.

WILKINSON et TANAKA constatèrent, en augmentant la pression, entre 50 et 350 torrs, un renversement de la raie à $1\,470\text{ Å}$, c'est-à-dire que l'émission se transforme en absorption et on met en évidence un élargissement de cette absorption en fonction de la pression / 148 /. Ainsi le maximum du deuxième continuum du xénon apparaît, pour ces pressions, vers $1\,700\text{ Å}$ et se décale vers la raie de résonance à $1\,470\text{ Å}$ lorsque la pression augmente. C'est ainsi que les limites du continuum du côté des courtes longueurs d'onde augmentent avec la pression de $1\,483\text{ Å}$ à $1\,525\text{ Å}$ lorsque la pression varie de 50 torrs à 350 torrs. Tandis que pour des pressions de quelques torrs, la région la plus intense est centrée autour de la raie de résonance qui apparaît renversée.

a) Excitation par micro-onde = 2450 MHz



b) Décharge silencieuse



c) Décharge disruptive

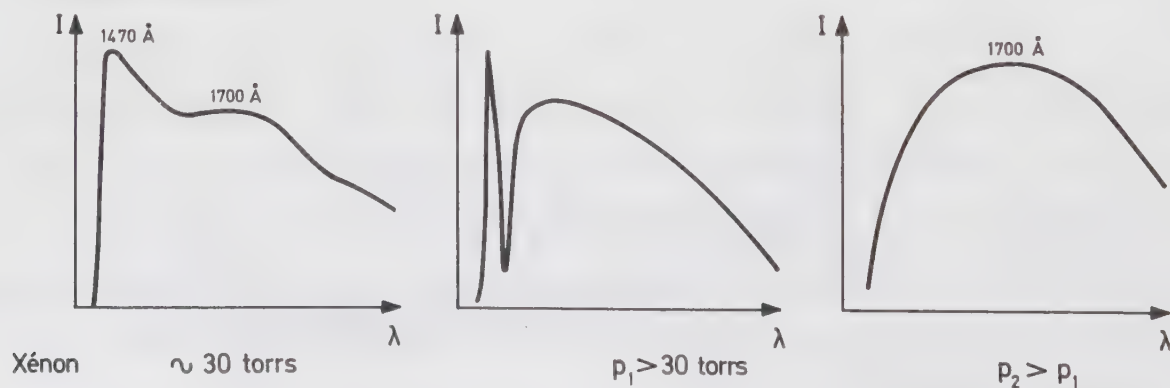


Fig. 29 - Le continuum ultra-violet = schématisation des données de Tanaka

La théorie avancée pour expliquer ce continuum suppose, comme MAC LENNAN et TURNBULL, la création de molécules constituées à partir des états métastable et résonant du xénon, en collision avec des atomes neutres / 26 /, / 81 /, / 82 /.

Les écritures moléculaires de ces états sont : $^3\Pi_u$, $^3\Pi_g$, $^3\Sigma_u^+$, $^3\Sigma_g^+$, $^1\Pi_u$, $^1\Pi_g$, $^1\Sigma_u^+$ et $^1\Sigma_g^+$ et le continuum du xénon serait la combinaison de plusieurs transitions, la plus probable étant $^3\Sigma_u^+ \rightarrow ^1\Sigma_g^+$, avec une contribution de $^1\Sigma_u^+ \rightarrow ^1\Sigma_g^+$ et moins de $^3\Pi_u \rightarrow ^1\Sigma_g^+$ et $^1\Pi_u \rightarrow ^1\Sigma_g^+$.

Tous ces états ont la même configuration électronique qui est probablement le résultat de l'excitation d'un électron de l'état fondamental $\sigma_u^* 5p$ vers l'orbitale $\sigma_g 6s$, orbitale légèrement liante. L'orbitale $\pi_g 6p$ étant non liante n'a pas été considérée.

Ainsi, pour résumer, le continuum du Xe est le plus intense des gaz rares et consiste en la superposition 2 continuums. Le premier continuum commence à la raie de résonance ($1\ 470\ \text{\AA}$) et s'étend vers les plus grandes longueurs d'onde avec une intensité décroissant de façon monotone. Le second apparaît à environ $1\ 700\ \text{\AA}$ et s'étend de part et d'autre. La diminution d'intensité de ce dernier est moins brusque du côté des grandes longueurs d'onde que du côté des courtes et peut s'étendre dans certains cas jusqu'à $2\ 250\ \text{\AA}$.

TANAKA, en poursuivant ses études sur le xénon, mit en évidence le continuum dans le régime de décharge / 132 /.

Dans le cas de la décharge silencieuse, quand la pression est relativement faible (~ 30 torrs), le premier continuum apparaît être plus important que le second et le spectre entier apparaît comme un continuum unique s'étendant jusqu'à $1\ 900\ \text{\AA}$. Lorsque la pression augmente, le premier continuum disparaît sous l'effet de son autoabsorption, qui s'élargit, mais le second continuum augmente et s'étend vers des longueurs d'onde plus grandes. Vers 80 torrs, des bandes d'absorption apparaissent du côté "grandes longueurs d'onde" de la raie de résonance, mais dès que la pression augmente encore, le premier continuum et les bandes d'absorption sont masquées par l'autoabsorption de la bande de résonance et il reste seulement le deuxième continuum qui s'étend entre $1\ 500$ et $2\ 250\ \text{\AA}$.

Dans le cas de la décharge disruptive, l'apparition des continuums est légèrement différente de celle dans le cas de la décharge silencieuse. La distribution en intensité est plutôt plate, particulièrement dans le deuxième continuum et son maximum d'intensité se trouve vers $1\ 680\ \text{\AA}$. On observe plusieurs bandes d'émission vers $1\ 600\ \text{\AA}$, qui se superposent aux continuums, mais elles sont diffuses et décalées vers le violet. TANAKA attribue leur origine à l'ion moléculaire, car elles apparaissent dans la décharge disruptive et non dans la décharge silencieuse.

R.E. HUFFMAN, J.C. LARRABEE et Y. TANAKA poursuivirent et améliorèrent leurs techniques de mise en oeuvre de continuums comme sources de mesures d'absorption, mais la théorie avancée dès 1954 ne fut pas approfondie / 57 /, / 149 /, / 152 /.

E.T. VERKHOVTSEVA et al. / 143 / ont mis en évidence un continuum dans l'ultra-violet dans un jet de xénon. Ce continuum centré sur $1\,755\text{ Å}$ a une intensité proportionnelle à la pression ($p \rightarrow 1\text{ torr}$) et il est comparé avec ceux obtenus par TANAKA Y. et WILKINSON P.G.

Remarquons que les niveaux $\text{Xe}^* [5p^5 6s']$ ne donnent pas lieu à des continuums importants. Le spectre d'émission du xénon, excité dans une décharge électrique à courant continu, a été étudié entre $1\,200\text{ Å}$ et $1\,500\text{ Å}$ par L. HERMAN et K.C. CLARK / 54 /.

B - Le continuum visible du xénon

Le passage d'une particule chargée ou d'un rayonnement ionisant au travers d'un gaz se traduit par l'ionisation et l'excitation de ses molécules. C'est un fait d'expérience bien connu que l'on observe par exemple quand un faisceau de particules chargées venant d'un accélérateur traverse l'air ou quand une décharge électrique ou une étincelle claque dans un gaz / 83 / / 84 /. L'énergie d'excitation électronique des molécules est soit dissipée de façon non radiative par des processus de collision interne ou d'absorption ou bien elle est émise sous forme de photons dans l'ultraviolet et le visible / 6 /, / 33 /.

Dès 1903, HUGGINS et al. / 59 / ont étudié le spectre de la lumière émise par les α dans le domaine entre $2\,600$ et $4\,300\text{ Å}$ et trouvèrent des séries de bandes identiques à celles que l'on observe dans le spectre d'émission de N_2 . POHL en 1907 reprit cette étude et depuis cette date, de très nombreuses études pour différents types de particules chargées dans l'air ont permis de rendre N_2 responsable des émissions lumineuses dans le visible / 105 /, / 32 /.

Il semble que GRÜN et SCHOPPER en 1951 soient les premiers qui aient songé à utiliser les gaz rares comme scintillateurs gazeux / 47 /, / 48 /, / 135 /.

On savait toutefois depuis longtemps les possibilités lumineuses des gaz rares, car les spectroscopistes ont recherché des sources lumineuses présentant des spectres continus.

Dès 1938, M. LAPORTE note dans un tube à décharge "un spectre présentant un fond continu intense sur lequel ne se détachent que faiblement des raies peu nombreuses" et remarque ensuite que / 78 / "l'origine de spectres continus émis par les gaz monoatomiques sous basse pression - la pression du xénon était de $2,5\text{ torr}$ - à l'exclusion presque complète de radiations monochromatiques, avec une loi de répartition spectrale voisine de celle du corps noir, nous paraît poser un problème théorique intéressant".

Les premières études ont surtout eu pour but d'augmenter la quantité de lumière, de façon à améliorer le déclenchement des chambres à bulles ; c'est ce qui amena divers auteurs à utiliser des convertisseurs ultra-violet-visible mais les résultats obtenus par différents auteurs ne sont pas souvent comparables à cause des différentes conditions expérimentales, des diverses compositions gazeuses, et de la présence de teneurs en impuretés non connues / 37 /, / 39 /,

/ 97 / à / 100 / , / 118 / . C'est d'ailleurs pourquci, les quantités de lumière varient selon les auteurs, pour un même mélange / 146 / .

Ainsi BIRKS en 1962 écrit : "le spectre d'émission des scintillations d'un gaz rare est un système complexe de raies, de bandes et de continuums, dus à de nombreux états excités et de divers processus de transfert et de collisions. Le spectre s'étend du visible à l'ultra-violet lointain. Le spectre est décalé progressivement vers les plus grandes longueurs d'onde, quand Z augmente. Les intensités relatives et les temps de décroissance des différentes parties du spectre sont fortement influencées par la pression qui détermine la fréquence de collision" / 26 / , / 101 / , / 119 / .

Des études spectroscopiques de la lumière émise par les particules α furent entreprises pour déterminer les causes de la lumière émise dans le visible par les gaz rares. Un certain nombre d'auteurs ont présenté divers résultats. Le fait le plus frappant de tous ces résultats est que, lorsque Z augmente, l'émission de raies et les bandes dues aux impuretés sont remplacées par un spectre diffus ou continu attribué probablement aux molécules diatomiques ou aux ions moléculaires / 46 / .

Nous allons passer rapidement en revue quelques unes des études mettant en jeu, pour les gaz rares, ces continuums dans le visible, ainsi que les théories avancées pour les expliquer.

- - - - -

En 1937, M. LAPORTE en cherchant à obtenir une source intense en lumière blanche, mit en évidence un spectre continu dans la décharge du xénon / 77 / , / 78 / . Une source de haute tension charge un condensateur dont les armatures sont réunies, à travers un thyatron à gaz, aux électrodes du tube à gaz rempli de xénon. La présence du thyatron permet d'empêcher que la décharge ne s'amorce dans le tube à gaz dès que la différence de potentiel entre les armatures a atteint la tension d'allumage du tube. La pression dans le tube est de 2 torrs. Mais l'auteur ne suggère aucune explication théorique.

- - - - -

En 1955, lors de l'étude d'une source pour l'ultraviolet du vide, dans un tube à décharge rempli de xénon - 50 à 350 torrs - et excité par micro-onde - 2 460 MHz - , WILKINSON et TANAKA mettent en évidence un faible continuum entre 4 000 et 7 000 Å / 148 / , / 133 / .

Au-dessus de 2 500 Å, apparaissent trois régions d'émission probablement dues, comme le continuum principal dans l'ultraviolet, au Xe₂. On distingue un système diffus avec un maximum d'intensité vers 3 080 Å et apparaissant constitué de 9 bandes de vibration et 2 régions d'émission de continuums moléculaires avec des maxima vers 4 600 et 7 000 Å et auxquels se superposent de nombreuses raies d'émission atomique. Au voisinage de 5 200 Å, apparaît outre une bande d'émission décalée vers le violet. L'intensité de ce continuum visible a été estimée d'après la vitesse relative des deux spectrographes et d'après les émulsions photographiques au $\frac{1}{20}$ du continuum dans l'ultraviolet.

Les auteurs suggèrent une explication du continuum à partir des états excités du xénon dans des états 3P_0 , 3P_1 et 3P_2 - écriture en notation de RUSSEL-SANDERS utilisée par WILKINSON et TANAKA dans leur article - et donnant naissance à des dimères excités, mais n'explicitent pas leur théorie dans le cas du continuum visible.



- - - - -

BENNETT W., HUGHES V., WU C.S. (1956) / 12 / à / 15 / furent les premiers à entreprendre l'étude spectroscopique de la lumière émise par les α dans les gaz rares dans le domaine 2 400 à 5 500 Å. Ils constatent que la lumière émise à partir des transitions atomiques dans tous les gaz rares ne représente qu'une fraction négligeable de l'excitation totale et que les spectres émis ne sont pas dus à une recombinaison. Les faibles raies observées dans l'hélium pur et le néon pur furent identifiées comme celles que l'on retrouve habituellement dans le spectre de décharge à faible pression. De plus, les bandes de N_2 , qui se trouve à l'état d'impureté, sont dominantes dans les spectres de l'hélium, du néon et de l'argon. Dans le cas du xénon et du krypton, de larges bandes diatomiques moléculaires dominent le spectre. L'explication succincte qui est proposée se réfère aux travaux de WILKINSON et TANAKA / 148 /.

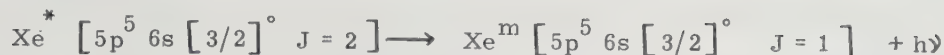
- - - - -

Si BENNETT et al. obtiennent quelques résultats sur l'hélium et sur l'argon, en ne mettant en évidence que les bandes de l'azote - système de N_2^+ dans le cas de l'hélium et système de N_2 dans le cas de l'argon, L. KOCH / 65 / à / 69 / en 1957 fut la première à mettre en évidence, pour le xénon un spectre continu intense qu'elle attribua à la désexcitation de molécules excitées créées par un processus à trois corps du type $\text{Xe}^* + \text{Xe} + \text{Xe} \longrightarrow \text{Xe}_2^* + \text{Xe}$ mais elle ne caractérise pas l'énergie d'excitation. KOCH identifia en outre dans le spectre de l'hélium, deux raies de l'atome neutre dans le spectre de l'argon, une raie de l'atome ionisé et dans le spectre du xénon une raie de l'atome neutre, dont les existences furent par la suite contestées.

- - - - -

Lors de l'étude des ondes de choc dans le xénon ($p \sim 0,5$ à 4 torrs), à des températures comprises entre 6 000 °K et 11 000 °K, W. ROTH et P. GLOERSEN (1958) ont mis en évidence, après une période d'induction, un continuum visible. Cette période d'induction est attribuée au temps nécessaire pour ioniser le xénon. Les électrons doivent subir suffisamment de collisions pour qu'une partie d'entre eux acquièrent une énergie suffisante pour ioniser. Dans les conditions expérimentales choisies, le degré d'ionisation varie entre 0,2 % et 5 %. Les auteurs s'inspirent de la théorie de TANAKA sur le continuum ultraviolet pour expliquer le continuum visible, mais y introduisent l'idée intéressante suivante : le niveau métastable du xénon est fortement peuplé, soit sans doute parce que son énergie 8,3 eV peut lui être fournie par transfert à partir du niveau résonant à 8,4 eV soit par peuplement direct. Ces atomes métastables ont alors des durées de vie relativement longues et cela augmenterait d'autant la probabilité de formation des molécules.

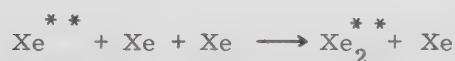
Ainsi, on aurait les réactions suivantes :



ROTH / 112 / poursuit cette étude. Son hypothèse précédente supposait l'apparition de la raie de résonance avant l'émission du continuum visible. Aussi, l'auteur a comparé avec un photomultiplicateur le développement dans le temps de la lumière visible et de la lumière visible et de la lumière dans l'ultraviolet, grâce à un convertisseur ultraviolet-visible. Il a mis en évidence que, dans sa mesure, le continuum visible et la lumière ultraviolet démarraient presque simultanément. Mais les allures très différentes des signaux à la sortie des photomultiplicateurs ont contraint l'auteur à des interprétations difficiles, d'autant que l'émission ultraviolette atteint un maximum au moment de l'extinction du continuum visible.

PER GLOERSEN reprit son étude, étudia la variation du continuum avec la pression, avec la vitesse de l'onde de choc, le diamètre du tube de choc / 45 /. La spectrométrie de la lumière émise lui permit de mettre en évidence un spectre de raies dues à l'atome de xénon superposé à un fort continuum. C'est sans doute la présence des raies qui a incité GLOERSEN à modifier la théorie précédemment avancée avec ROTH et à attribuer le continuum visible, non plus à la présence de $\text{Xe}^* \left[5p^5 6s \left[3/2 \right]^{\circ} J = 1 \text{ ou } 2 \right]$ mais à la présence de $\text{Xe}^{**} \left[5p^5 6p, 5p^5 6p' \text{ et } 5p^5 7p \right]$.

Les réactions sont, selon l'auteur, du type :



Ces études furent par la suite reprises par R.A. ALPHER et D.R. WHITE / 1 /, qui attribuèrent ce continuum à une recombinaison électron-ion / 86 /.

- - - - -

R. HENCK A. COCHE / 49 / à / 53 / ont entrepris depuis 1963 une étude systématique et approfondie de la radioluminescence des gaz rares.

Leurs résultats pour l'argon pur corroborent les données de STRICKLER et d'ARAKAWA / 126 / mais on note en plus la présence d'un nouveau maximum du continuum vers 2 750 Å, dont l'amplitude augmente avec la pression du gaz. L'absence ou la présence de ce nouveau maximum, pour des conditions de pression analogues, n'est pas expliquée.

HENCK et COCHE reprirent par la suite l'idée de STRICKLER et d'ARAKAWA pour expliquer et préciser l'origine du continuum visible de l'argon et analysèrent la nature et l'évolution des états atomiques excités dans l'argon par les particules α . Ils attribuent ainsi la radioluminescence de ce gaz pour des pressions voisines d'une atmosphère à la désexcitation radiative de molécules diatomiques A_2^{**} formées lors de chocs à trois corps à partir d'atomes A^{**} se trouvant dans des états excités de configurations électroniques $(3p^5)5s$ et $3p^53d$. Ainsi $A_2^{**} \rightarrow A_2 + h\nu$ ($2\ 200\ \text{\AA}$). La formation de ces molécules A_2^{**} et leur désactivation vers l'état fondamental dissociatif sont responsables du fond continu observé vers $1\ 300\ \text{\AA}$ dans l'argon. HENCK et COCHE supposent ainsi l'existence et mesurent la durée de vie d'états excités qu'ils ne peuvent mettre en évidence avec leur appareillage, mais appuient leur démonstration sur les courbes de décroissance de l'intensité lumineuse en fonction du temps entre $2\ 000$ et $5\ 000\ \text{\AA}$.

Les spectres de fluorescence du krypton et du xénon sous excitation α se ressemblent en ce sens qu'ils se présentent sous l'aspect de fonds continus avec quelques maxima, l'émission du xénon se trouvant décalée vers le visible. D'autre part, HENCK constate que l'intensité du continuum xénon diminue avec la pression ; cette variation est en sens inverse de celle constatée pour l'argon et le krypton, et ne semble donc pas pouvoir se justifier à l'aide d'une hypothèse moléculaire. Toutefois, ces auteurs semblent penser qu'une explication analogue à l'argon est possible pour le xénon et ont entrepris, pour le xénon, la même étude que pour l'argon.

- - - - -

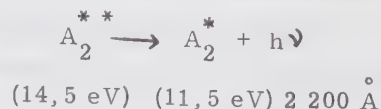
L'étude spectroscopique de la lumière émise par les α dans de l'argon associé à différents gaz a permis à T. D. STRICKLER et E. T. ARAKAWA / 126 / de faire varier l'intensité du continuum obtenue vers $2\ 200\ \text{\AA}$.

Les résultats de cette étude ont montré que le continuum émis par l'argon bombardé par les α s'étend de $1\ 100\ \text{\AA}$ à $2\ 200\ \text{\AA}$ et semble constitué de trois bandes avec des maxima à approximativement $1\ 300$, $1\ 800$ et $2\ 200\ \text{\AA}$.

Le premier maximum vers $1\ 300\ \text{\AA}$ définit le continuum ultraviolet :



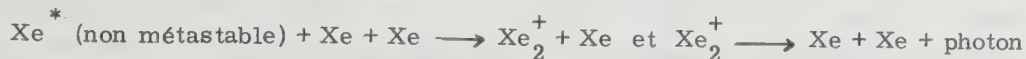
analogue à celui expliqué par WILKINSON. La bande à $1\ 800\ \text{\AA}$, qui constitue le deuxième maximum, pourrait provenir d'une recombinaison d'un atome d'argon ionisé avec un électron pouvant avoir une énergie cinétique de plusieurs électron-volts, laissant l'atome dans le premier état métastable. $Ar^+ + e^- \longrightarrow Ar^m + h\nu$ ($1\ 800\ \text{\AA}$). Enfin, étant donné la présence de Ar^m ($11,5\ \text{eV}$ et $14,5\ \text{eV}$), le troisième maximum à $2\ 200\ \text{\AA}$ pourrait provenir de la transition moléculaire entre ces deux états c'est-à-dire de transition de FRANCK-CONDON entre deux états excités du dimère A_2 .



Mais ceci suggère que A_2^* a une énergie de liaison supérieure à 2 ou $3\ \text{eV}$.

- - - - -

Avec un dispositif expérimental très voisin de celui de HENCK, J. L. TEYSSIER, D. BLANC, J. P. BOUTOT (1965) / 136 / ne retrouvent pas dans 600 torrs d'argon le continuum entre 2 400 et 2 800 Å observé par HENCK et STRICKLER. Leur spectre du xénon (350 torrs) ressemble par contre à celui de HENCK, mais leur explication sur la cause du continuum du xénon diffère puisqu'ils attribuent le fond continu à la réaction :



- - - - -

B. BROCKLEHURST (1966) / 21 / / 22 / a étudié les spectres d'émission du néon, de l'argon, du krypton et du xénon irradié par des X "mous" - (10 - 45 keV) - et l'effet de la pression jusqu'à 1 atmosphère.

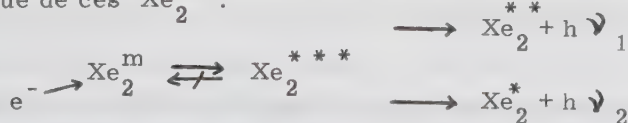
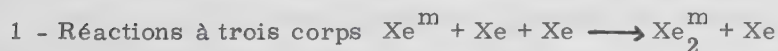
Dans le xénon, pour des pressions inférieures à 30 torrs, l'auteur observe un spectre de raies - en particulier 4 624 et 4 671 Å - mais, pour des pressions supérieures, il met en évidence un continuum ou une superposition de continuums entre 2 500 et 4 900 Å et de deux bandes discrètes. L'intensité de ces continuums croît avec la pression, tandis que l'intensité des deux raies semble décroître. Le xénon semble ne présenter, contrairement aux autres gaz rares, aucune émission d'impureté et sa purification ne semble pas affecter ces émissions. B. BROCKLEHURST propose : $\text{Xe}_2 + h\nu_1 \longrightarrow \text{Xe}_2^{**}$ et $\text{Xe}_2^{**} \longrightarrow \text{Xe}_2^* + h\nu_2$ où $h\nu_1$ est un photon ultraviolet et $h\nu_2$ un photon visible. Mais l'auteur ne spécifie pas la nature d'une molécule du type Xe_2^* .

- - - - -

Enfin, les tubes à décharge constituent une source importante de lumière visible.

J. F. PRINCE et W. W. ROBERTSON / 108 / , / 109 / ont étudié la lumière émise dans la colonne positive d'un tube à décharge, pour des pressions comprises entre 5 et 30 torrs et un courant compris entre 0,5 à 5 mA. Ces limitations sont imposées pour rester dans le domaine de la décharge à lueur normale. Le spectre obtenu se présente sous la forme d'un continuum visible et son origine est attribuée à des causes moléculaires.

Les réactions en jeu sont les suivantes :



où $h\nu_1$ et $h\nu_2$ appartiennent au continuum visible.

Les auteurs supposent ainsi l'existence dans le rouge des transitions $\text{Xe}_2^{**} \longrightarrow \text{Xe}_2^* + h\nu_R$, qu'ils ne peuvent mettre en évidence avec leur dispositif expérimental. Ce

modèle rend compte de la variation du continuum en fonction du courant et de la pression, mais, de l'avis même des auteurs, est sujet à caution.

- - - - -

L'absence de données sur les décharges pulsées dans le xénon nous ont amené à citer les observations de R. TURNER et H.D. RICCIUS / 138 / à / 140 / dans le krypton. Le domaine de pression est de 1,6 à 30 torrs, les courants varient entre 0,6 et 15 mA et les impulsions durent entre 20 et 300 μ s. Le spectre de la lumière émise au cours d'une décharge pulsée est différent du spectre de PRINCE J.F. et de ROBERTSON W.W. Ici, l'émission atomique est beaucoup plus forte que l'émission moléculaire, qui est faible pour des faibles taux de répétition.

On observe ainsi deux modes distincts d'excitation d'une décharge pulsée qu'on peut schématiser ainsi :

- a) Un canal ou "streamer" entre l'anode et la cathode, qui diffuse au voisinage de l'anode.
- b) Une lueur diffuse sur une partie du tube.

La décharge a) est obtenue à de faibles taux de répétition. Lorsque le taux de répétition augmente, la décharge passe très rapidement au stade b). En comparant les spectres du streamer a) et de la décharge diffuse b), on trouve dans le visible que les rapports des intensités de l'émission atomique comparée à l'émission moléculaire sont respectivement $\frac{70}{1}$ et $\frac{9}{1}$. Si l'émission moléculaire visible se produit par la réaction : $e^- + Kr_2^m \rightarrow Kr + Kr + h\nu_{\text{visible}}$
 $\rightarrow Kr_2^* \rightarrow$

alors dans le cas du streamer la faible émission moléculaire devrait être associée à une faible concentration en métastables ou à des conditions défavorables à l'excitation des molécules par les électrons. Or la concentration en métastables est plus forte pour le streamer que pour la décharge diffuse, donc le phénomène constaté aurait donc pour cause la plus faible énergie des électrons dans le streamer que dans la décharge diffuse.

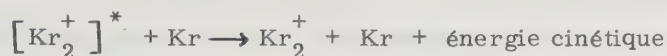
R. TURNER et H.D. RICCIUS ont ainsi constaté que l'intensité d'émission commençait par croître au début de la lueur, atteindre un maximum, puis finalement décroître avec une durée de vie fonction du courant de décharge. Les mesures ont été faites au-delà du maximum, c'est-à-dire 300 μ s après la fin de l'impulsion de décharge pour le streamer et 40 μ s dans le cas de la lueur diffuse. La durée de vie de cette lumière est cohérente avec une valeur $\tau^{-1} = Bp$ où τ est en sec^{-1} , p en torr et B = 900.

La décroissance rapide de l'émission moléculaire est en accord avec les théories de PRINCE et ROBERTSON. Puis ces électrons se thermalisent suffisamment pour cesser l'excitation. La courbe de décroissance de l'émission moléculaire est alors fonction de la durée de vie de l'état moléculaire le plus bas et enfin de la vitesse avec laquelle les électrons se thermalisent.

L'émission atomique serait ainsi due à une réaction du type :



Quant à l'émission moléculaire, elle est expliquée comme suit : l'ion Kr_2^+ formé dans la décharge ou dans la première partie de la lueur n'est pas dans un état où la recombinaison peut avoir lieu facilement. Cependant, la relaxation de vibration par collisions à deux corps met l'ion moléculaire dans un état où le coefficient de recombinaison est plus grand.



C - L'effet du champ électrique sur la quantité de lumière émise par les gaz

Pour étudier l'importance des phénomènes de recombinaison dans la lumière émise par les gaz rares, on a songé à appliquer un champ électrique : en effet, l'émission de lumière par recombinaison doit, en présence d'un champ qui sépare les électrons des ions, décroître / 134 /.

En fait, jusqu'en 1961, les résultats obtenus furent plutôt contradictoires et un certain nombre d'auteurs montrèrent que l'intensité de fluorescence, dans les gaz excités par des particules chargées, était indépendante de celle du champ électrique. Cela tendrait ainsi à démontrer que dans la lumière émise seule interviendrait la désexcitation des atomes neutres du gaz rare / 30 /, / 31 /, / 85 /, / 102 /.

Mais pour la plupart des auteurs, l'application d'un champ électrique se traduit par une augmentation de l'intensité lumineuse. En fait, appliquer un champ électrique à un gaz rare comme le xénon n'a fait que compliquer et multiplier les hypothèses d'explication de la luminescence émise par les gaz, car il faut alors commencer par expliquer ce qui se passe en présence du champ pour remonter aux contributions en l'absence du champ. Et devant toutes les explications proposées, il n'est pas possible de faire un choix et aucune ne semble recueillir la faveur générale. Car dès que change une condition expérimentale, la théorie se modifie ou s'adapte. Une des théories récentes sur la scintillation du xénon / 20 / en présence d'un champ électrique, s'appuyant sur les expériences de KOCH / 65 / à / 69 / s'exprime par la "stationnarisation" de la distribution en énergie des électrons. Cette théorie fut analysée de façon détaillée par / 73 /.

- - - - -

KOCH en 1958 étudia l'influence d'un champ électrique uniforme sur la luminescence du xénon à 740 torrs excité par des particules α de 4,7 MeV / 65 / à / 69 /. KOCH mit en évidence une augmentation de la quantité de lumière pour $E/p < 0,15 \text{ V.cm}^{-1}.\text{torr}^{-1}$ et le E/p maximum utilisé fut $E/p = 1,1 \text{ V.cm}^{-1}.\text{torr}^{-1}$. Cet effet fut attribué à l'excitation du gaz par les électrons accélérés par le champ. Mais KOCH ne propose pas d'explications. En effet, pour des champs de cet ordre, l'excitation par les électrons sur les atomes du gaz est peu probable.

- - - - -

A. SZYMANSKI et J.A. HERMAN furent les premiers à approfondir la luminescence des gaz rares soumis à un rayonnement ionisant dans un champ électrique / 129 /, / 130 /.

Le rayonnement ionisant consiste en l'occurrence en une source α de 20 à 30 mCi de ^{210}Po ou un générateur à rayons X et le domaine de pression pour le xénon varie entre 39 torrs et 664 torrs. La mesure de la luminescence, en présence du champ électrique, est faite pour des champs pour lesquels il n'y a pas de multiplication par collisions électroniques. Cette condition est contrôlée par la mesure du courant d'ionisation en fonction du champ électrique.

Si S est l'accroissement de luminescence en présence du champ électrique (S = luminescence totale divisée par la luminescence en l'absence de champ). S est proportionnel à la concentration électronique et à la pression.

Les auteurs ont tracé la courbe donnant $\log S = f(p/E)$ (figure 33). L'intensité de cette lumière émise est comparée à la théorie de DRUYVESTEYN sur la distribution en énergie des électrons subissant des collisions non élastiques dans le gaz. Pour des faibles valeurs de E/p , l'émission lumineuse suit la distribution de DRUYVESTEYN. Cependant, pour le xénon, l'émission varie avec la pression de façon non linéaire, suggérant un mécanisme de désexcitation des espèces atomiques et moléculaires. Pour des valeurs de E/p supérieures à 3, l'excitation de xénon est plus complexe : Les auteurs pensent alors qu'il existe dans ce cas une excitation secondaire des espèces déjà excitées ou ionisées.

- - - - -

L'augmentation du continuum du xénon (350 torrs) excité par des α sous l'effet d'un champ électrique constant fut également mise en évidence pour $E/p = 1,5 \text{ V.cm}^{-1}.\text{torr}^{-1}$ par J. P. BOUTOT, qui estime très probable l'existence de l'ion moléculaire Xe_2^+ , quoique la recombinaison ionique ne se manifeste pas ; il y a au contraire amplification de la luminescence. La formation d'un dimère ne permet d'expliquer cette augmentation que dans la mesure où le nombre d'atomes excités qui servent à la formation des dimères, augmente de façon très sensible. Là encore, les électrons exciteraient directement les atomes du gaz rare / 17 /.

- - - - -

En 1966, S. DONDES, P. HARTECK, C. KUNZ, ont repris les expériences de KOCH L. avec une source de 5 Ci de ^{210}Po irradiant une cellule contenant 900 torrs de xénon / 31 /. La lumière est enregistrée sur films. Les auteurs mettent en évidence un continuum entre 5 000 et 2 600 Å et un nombre considérable de raies non identifiées. L'application du champ électrique dans la cellule augmente le continuum.

- - - - -

L'émission lumineuse associée à une avalanche électronique en présence d'un champ électrique convergent en géométrie cylindrique a fait en outre l'objet de nombreuses publications de la part d'une équipe portugaise / 2 /, / 27 /, / 106 /, / 107 /.

TROISIEME PARTIE

ETUDE DU CONTINUUM VISIBLE - THEORIE PROPOSEE

Les résultats sur la distribution spectrale de la lumière émise par les avalanches dans les divers mélanges à base de xénon nous ont conduit aux constatations suivantes :

- 1 - La quantité de lumière (du continuum) émise par électron est relativement indépendante de la vapeur ajoutée et ne varie pas de façon notable avec la teneur de la dite vapeur.
- 2 - L'allure de la distribution en amplitude du continuum varie assez peu avec la vapeur.
- 3 - La quantité de lumière émise vers les grandes longueurs d'onde ($\sim 8\ 000\ \text{\AA}$) est bien supérieure à celle émise vers les plus courtes ($\sim 4\ 000\ \text{\AA}$).
- 4 - Le continuum ne semble pas lié, comme le supposaient un certain nombre d'auteurs, à la présence de $\text{Xe}^* \left\{ 5p^5\ 6p, 5p^5\ 6p', 5p^5\ 7p \text{ par exemple} \right\}$, puisque ces niveaux ne sont pas atteints dans les mélanges xénon-diéthylamine, par suite du transfert $\text{Xe}^* \left[5p^5\ 6s\ \left[\frac{3}{2} \right]^\circ \right]$ vers une molécule de diéthylamine pour la ioniser.

D'autre part, l'intensité du continuum visible et des transitions optiques semble évoluer de façon distincte, en fonction de la concentration électronique.

Nous nous sommes posés la question de savoir si le continuum visible était lié à la présence de $\text{Xe}^* \left[5p^5\ 6s\ \left[\frac{3}{2} \right]^\circ \right]$. Nous ne spécifierons pas qu'il s'agit d'un niveau métastable ($J = 2$; $1491\ \text{\AA}$) ou du niveau résonant ($J = 1$; $1\ 470\ \text{\AA}$). En effet, ces deux états existent puisque nous avons mis en évidence des transitions optiques qui y arrivent. Ils sont de plus responsables du continuum ultraviolet bien que leurs contributions relatives soient difficiles à préciser et puissent dépendre des conditions d'excitation.

Nous avons ainsi cherché, pour expliquer le continuum visible, à l'associer ou à le dissocier de la présence de Xe^* . S'il est associé, un flux d'électrons d'énergie moyenne insuffisante pour former Xe^* ne doit pas donner de continuum visible.

L'expérience suivante montre qu'il n'en est pas ainsi.

Dans une enceinte remplie de xénon à la pression atmosphérique, entre deux électrodes planes parallèles distantes de 2 cm, une source de fragments de fission et de rayons α ^{252}Cf fournit des électrons et des photons dans le domaine visible et ultraviolet. Les électrons créés par le fragment de fission vont, sous l'action du champ électrique appliqué entre les deux électrodes, remonter le champ pour être collectés. Si ce champ est suffisamment faible, les électrons ne vont pas acquérir, grâce au champ, une énergie suffisante pour atteindre le premier

état $\text{Xe}^* 5p^5 6s [3/2]^\circ$ du xénon. Si dans ces conditions, on met en évidence une augmentation notable de lumière visible, on pourra attribuer au continuum visible un mécanisme différent de celui qui explique le continuum ultraviolet. Au-dessus de deux électrodes, au bout d'une chambre à vide, le photomultiplicateur perçoit la lumière d'un volume cylindrique de $\varnothing$ 14 mm et de hauteur 20 mm (figure 30).

Nous avons utilisé successivement deux types de photomultiplicateur, correspondants à deux fenêtres de sensibilités distinctes (figure 30 bis) :

- 1 - Un photomultiplicateur EMR 542G-08-18 sensible entre 1 100 et 2 200 Å, fenêtre correspondant au continuum ultraviolet. La photocathode est en 1Cs déposé sur une fenêtre en fluorure de lithium et le bruit de fond dans les conditions d'utilisation $[- 3\ 600\ \text{V}]$ est $< 1\ \text{nA}$.
- 2 - Un photomultiplicateur 56 TVP RADIOTECHNIQUE, sensible entre 3 100 et 8 000 Å, fenêtre correspondant au continuum visible. La photocathode est une S20 et le bruit de fond, dans les conditions d'utilisation $[- 1\ 700\ \text{V}]$ est de 4 nA.

Les deux photomultiplicateurs étaient directement reliés à un nanoampèremètre SEFRAM type TS 1 VAD.

Nous avons ainsi tracé le courant en fonction de la tension entre les deux électrodes. La figure 32 montre l'allure du courant en fonction du champ dans le xénon pur.

On constate :

- 1 - une diminution de 1/3 de la lumière en ultraviolet, lorsqu'on applique un champ électrique. Cette diminution représente la lumière de recombinaison électron-ion que l'on empêche par l'application d'un champ électrique.
- 2 - une augmentation de lumière dans le visible en l'absence d'augmentation de rayonnement ultraviolet. Ainsi pour $E/p = 0,66\ \text{V.cm}^{-1}.\text{torr}^{-1}$, l'augmentation de la lumière visible est d'environ un facteur 10.
- 3 - que le continuum ultraviolet apparaît dans le xénon pur dès que E/p atteint $0,8\ \text{V.cm}^{-1}.\text{torr}^{-1}$.

- Explication proposée pour le continuum visible

Nous proposons pour expliquer l'augmentation de lumière dans le visible une interaction directe électron-molécule de xénon. On peut envisager par exemple un type d'interaction à trois corps. La liaison de l'association Xe-Xe, conséquence des forces d'attraction entre atomes, n'est que temporaire à la température ambiante et son énergie est d'environ $0,5 \cdot 10^{-2}\ \text{eV}$.

La figure 31 montre l'allure de la courbe énergie potentielle du Xe-Xe. Nous avons représenté sur cette même figure la courbe énergie potentielle du Xe_2^* . L'absence de

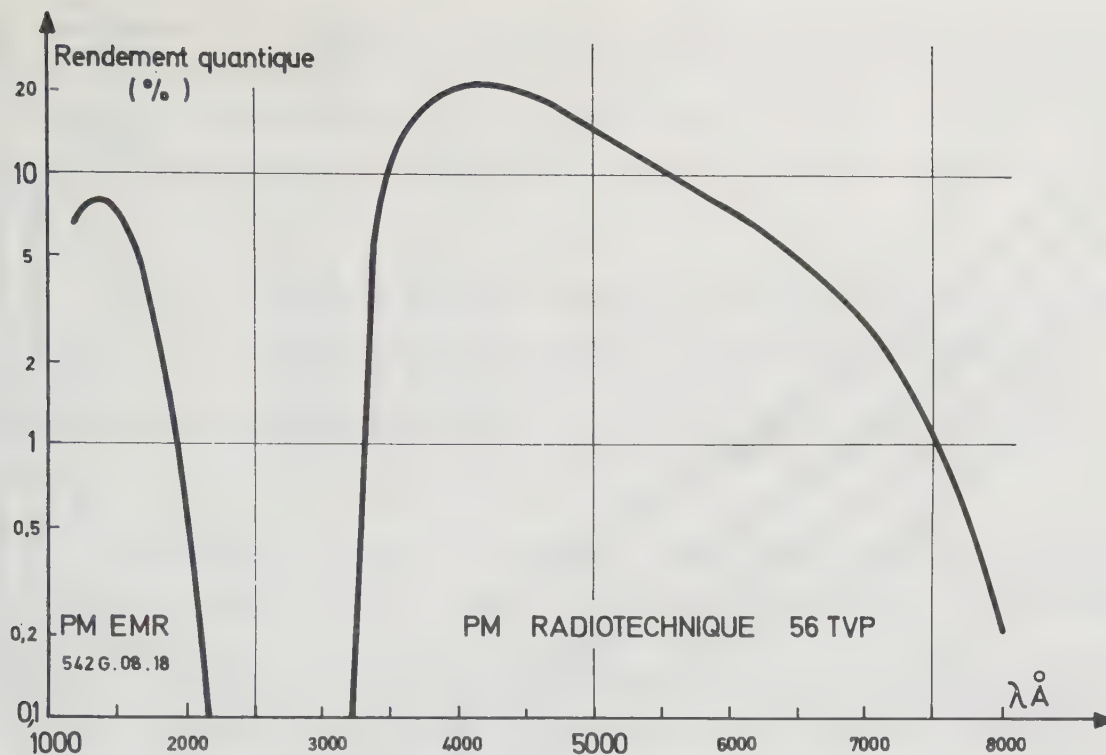


Fig. 30 bis Rendement quantique des 2 photomultiplicateurs utilisés

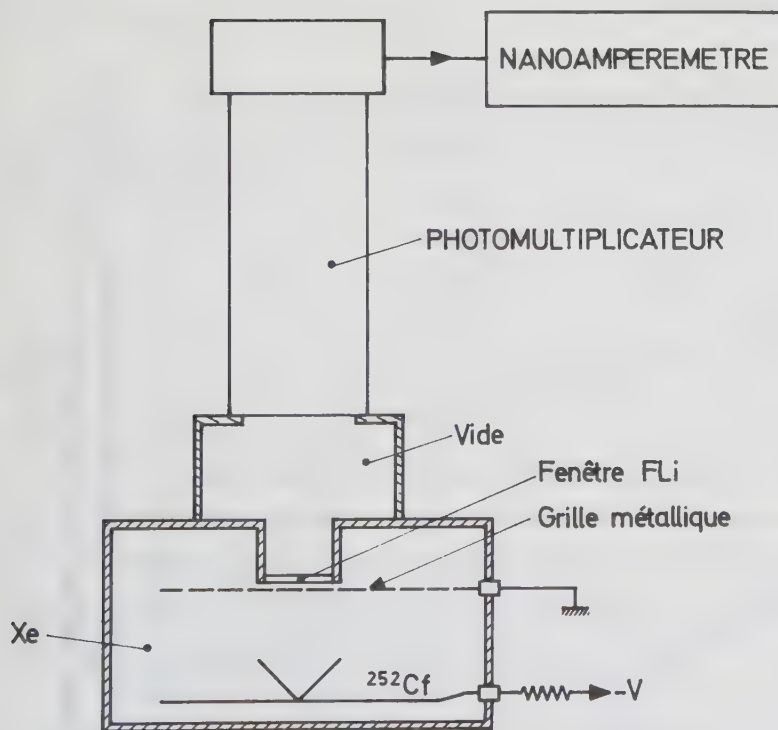


Fig. 30 _ Dispositif expérimental pour l'étude de la lumière émise par la source de ^{252}Cf

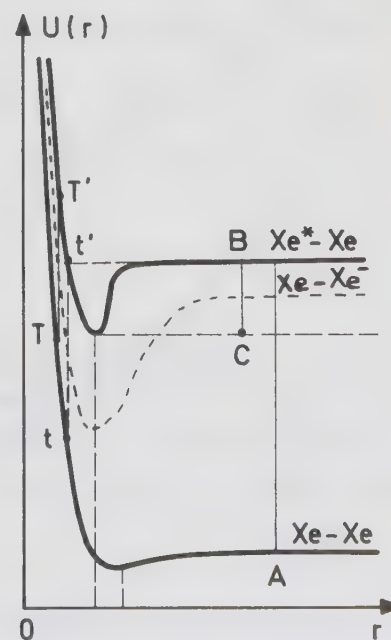


Fig. 31. Schématisation des courbes potentielles de Xe_2 et Xe_2^*

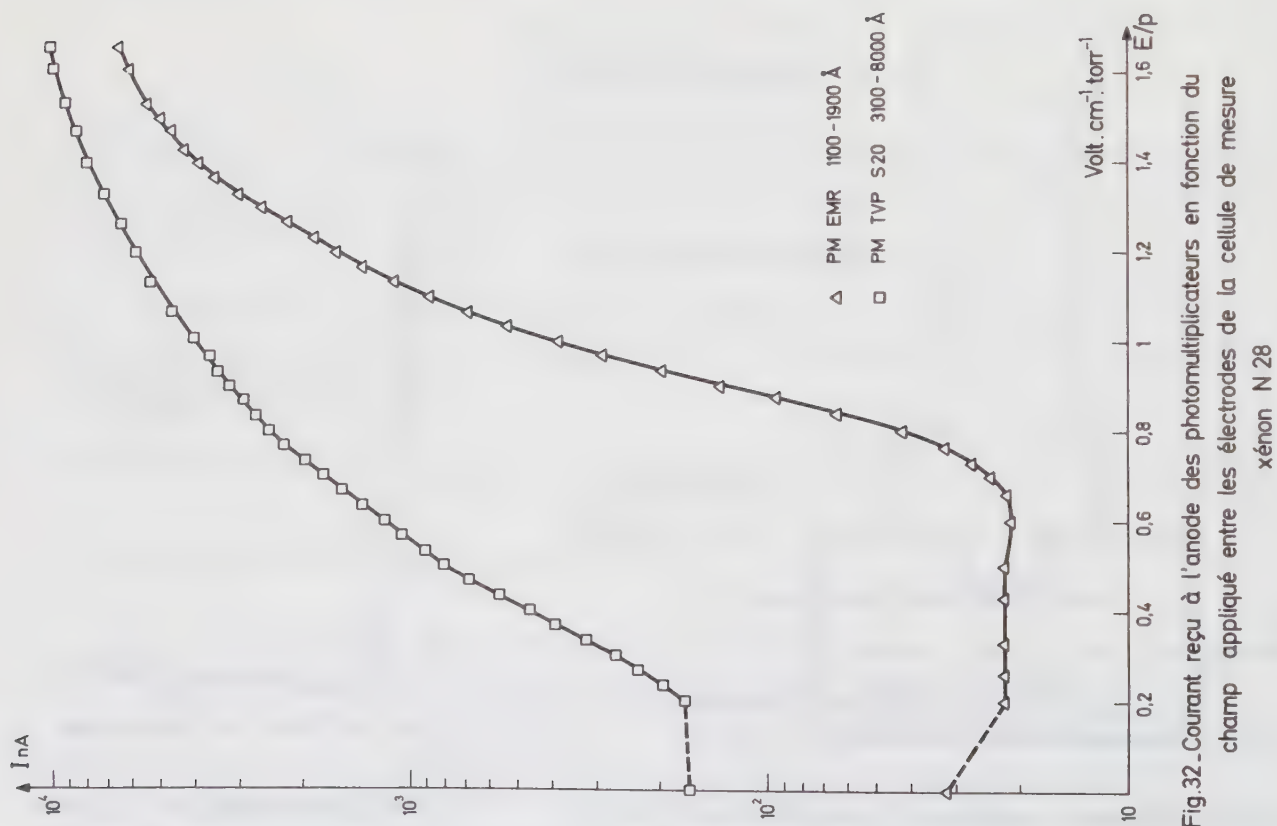


Fig.32_Courant reçu à l'anode des photomultiplicateurs en fonction du champ appliqué entre les électrodes de la cellule xénon N 28

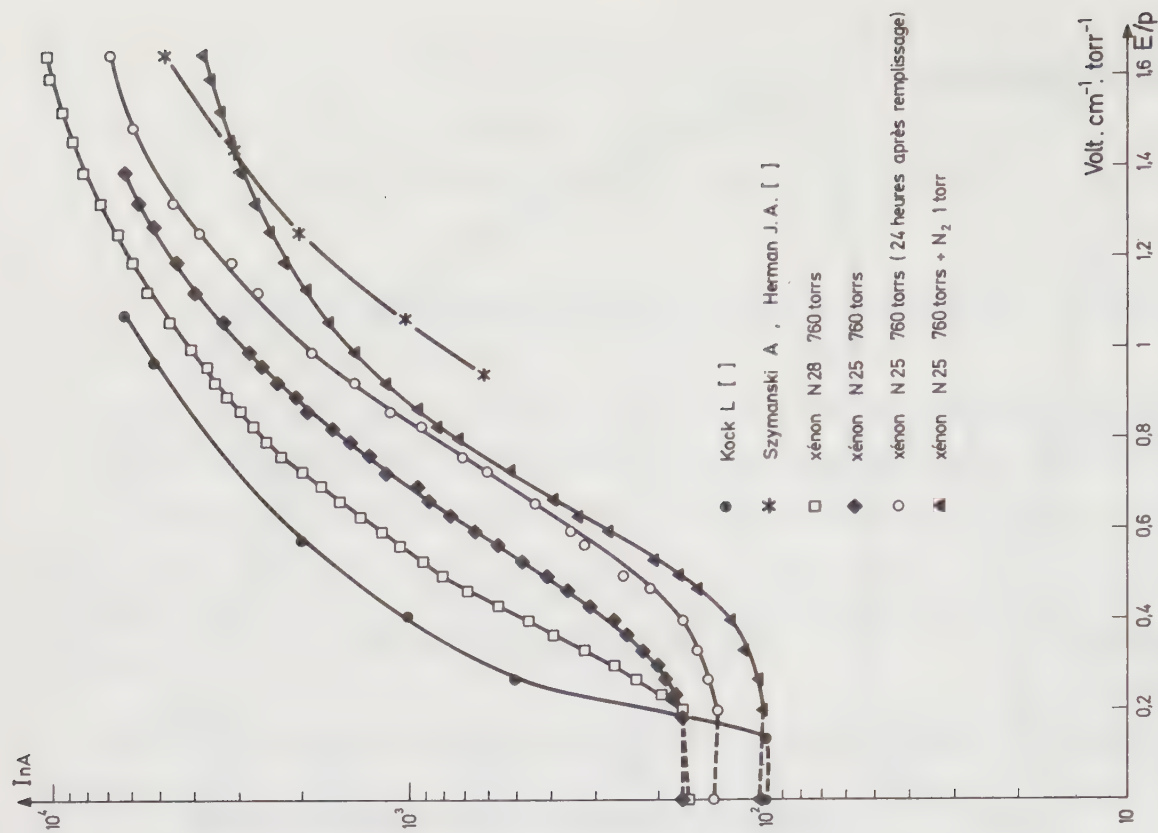


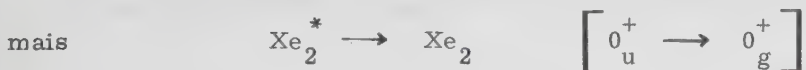
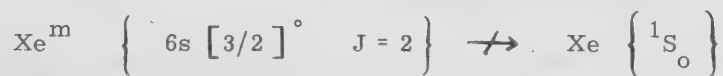
Fig.33_Variations du courant reçu par le photomultiplicateur TVP S20 en fonction du champ appliqué entre les électrodes de la cellule de mesure pour différentes puretés du xénon

données théoriques sur cette courbe nous a amené à la schématiser / 97 / à partir de données sur le $^* \text{Cd}_2$ / 29 /, l'énergie de liaison - 1,9 eV - étant toutefois extraite de la littérature / 62 /. L'existence d'un continuum ultraviolet jusqu'à 1 450 Å nous a permis de décaler le minimum de la courbe potentielle de la molécule Xe_2^* par rapport à celui de la molécule de Xe_2 et de schématiser un potentiel étroit.

Lors de l'excitation électronique des molécules de xénon, si la transition a lieu vers une molécule de Xe_2 , seules certaines distances interatomiques petites (transition TT' par exemple) peuvent être concernées, à des distances où Xe_2^* est instable. Il y aurait alors dissociation de la molécule excitée et émission d'un photon dont l'énergie correspond à l'amplitude de la transition.

Le continuum visible émis par le xénon a d'ailleurs déjà été interprété comme la décroissance d'une molécule de Xe_2^* vers un état fondamental dissocié par L. L. NICCHOLS et W. VALI / 95 /, qui ont étudié la variation en fonction de la pression de la durée de vie de ces molécules Xe_2^* responsables du continuum visible du xénon excité par un faisceau pulsé de protons. De plus, le continuum visible des gaz rares est un exemple de continuum d'émission, sans qu'on observe un continuum d'absorption correspondant. Ce genre de continuum a déjà été observé dans Hg_2 , I_2 et Br_2 / 142 /, / 144 /. L'état moléculaire supérieur est stable et l'état inférieur est instable. Les transitions n'ont pas lieu aux grandes distances interatomiques (cas de l'absorption) mais aux petites distances (cas de l'émission). C'est l'exemple caractéristique du cas où la probabilité de transition électronique varie avec la distance internucléaire.

Une variation particulièrement importante de la probabilité de transition électronique se produit d'ailleurs quand une transition est interdite pour les atomes séparés, mais permise dans la molécule.



Dans ces conditions, le continuum ultraviolet a une intensité négligeable au voisinage de la transition AB mais a un maximum d'intensité près de puits de potentiel. Ce sont d'ailleurs ces idées qui ont suggéré l'existence de deux continuums ultraviolets du xénon : le premier à partir de la raie de résonance, le deuxième après transfert de l'état résonant vers l'état métastable, ce qui expliquerait le maximum vers 1 750 Å.

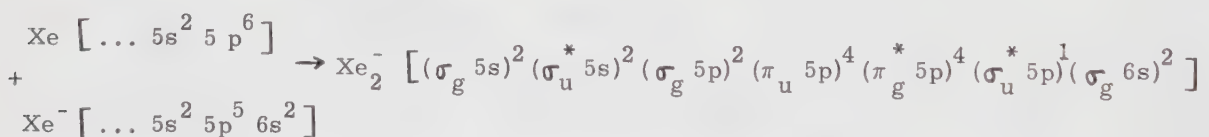
Certes, le comportement de la lumière visible, émis dans des conditions expérimentales précises, s'explique par la décroissance de dimères Xe_2^* et on se trouve dans le cas où le principe de FRANCK-CONDON ne s'applique pas, c'est-à-dire que la probabilité de transition est beaucoup plus grande aux faibles distances interatomiques. Mais, lors de la collision

$[e + \text{Xe} - \text{Xe}]$, des considérations d'énergie des atomes rendent difficiles à justifier une étude des transitions à des distances interatomiques correspondant à la partie répulsive des courbes potentielles.

Il serait alors nécessaire de pouvoir disposer d'une courbe potentielle, intermédiaire entre celles du Xe_2^* et du Xe_2 , qui ne soit pas en contradiction avec une association temporaire $[e + \text{Xe}_2]$. Ce sont les travaux de C.E. KUYATT et al. / 156 / qui nous ont conduit à envisager la possibilité d'existence de l'ion moléculaire négatif Xe_2^- . Ces auteurs ont étudié la transmission des électrons à travers les gaz rares en fonction de l'énergie de l'électron, avec une résolution en énergie d'environ 0,04 eV. De nombreuses anomalies à des énergies bien définies ont été mises en évidence. L'interprétation de ces résonances à l'aide de la formation de l'ion négatif est discutée par ces auteurs. C'est G.J. SCHULZ / 157 / qui observa le premier en 1963 une résonance dans l'hélium. J.A. SIMPSON et U. FANO / 159 / en discutant ces résonances dans l'hélium et le néon attribuent ces résonances à l'ion négatif résultant de l'addition d'un électron à l'état d'excitation le plus bas de l'atome avec une énergie de liaison de l'ordre de 1 eV. Il faut remarquer que, dès 1921, J. FRANCK et W. GROTRIAN / 154 / pensaient que des états excités des atomes pouvaient avoir des affinités pour les électrons.

Ainsi pour le xénon, la première résonance apparaît à 7,7 eV et sa configuration s'écrit $\text{Xe}^- [5p^5 6s^2]$, c'est-à-dire que l'électron supplémentaire a une énergie de liaison de 0,7 eV. Nous avons présenté figure 24 les charges réelles vues par un électron 6s. Cette charge est de l'ordre de + 3 pour une configuration comportant les 54 protons du noyau et les 53 électrons du cortège. C'est cette charge qui permet à l'électron d'être retenu par l'atome de $\text{Xe}^* [5p^5 6s]$ avec une énergie de liaison de 0,7 eV.

On peut alors envisager l'existence d'une molécule Xe_2^- dont l'écriture spectroscopique serait, pour les 17 électrons extérieurs :



L'électron supplémentaire fait partie d'une orbitale liante, donc contribue à renforcer la liaison. Il n'est donc pas déraisonnable d'envisager une énergie de liaison supérieure à celle d'une molécule du type Xe_2^* .

On aurait ainsi une courbe énergie potentielle dont nous avons schématisé la forme figure 31.

De nombreux auteurs ont d'ailleurs parlé d'un piégeage de l'électron dans les gaz rares liquides pour expliquer certains temps de transit des électrons et des ions Xe^- / L14 /. D'autre part, G.J. SCHULZ / 158 / a, dès 1959, envisagé l'existence d'une molécule N_2^- instable,

dont la courbe potentielle est intermédiaire entre celle de N_2 et celles de N_2^* pour expliquer l'excitation inélastique de N_2 par impact électronique. De nombreux auteurs reprirent par la suite cette hypothèse dans le cadre de l'étude des phénomènes d'interaction électron-atome et électron-molécule / 155 /, / L 11 /, / L 12 /, / L 13 /.

Dans notre cas, cette association Xe_2^- instable se dissocierait par collision avec retour à un état fondamental non lié et serait responsable de l'émission lumineuse visible du xénon.

- - - - -

Relions au champ électrique E/p l'énergie moyenne E_m prise par les électrons : Nous avons obtenu en appendice la relation :

$$E_m = \frac{3}{2} kT_e = \frac{1}{\sqrt{2} K} \left[p \lambda_e \right] \left[E/p \right]$$

Si l'on utilise dans cette relation le coefficient K correspondant à un choc élastique ($1,1 \cdot 10^{-5}$) et le libre parcours moyen en l'absence de champ ($\lambda_0 = 0,35 \mu$), l'énergie moyenne des électrons serait de 5,6 eV pour un champ de $1 \text{ V.cm}^{-1} \cdot \text{torr}^{-1}$. $\{ E_m = 5,6 E/p \}$.

Avec une distribution maxwellienne des vitesses pour les électrons, un tel champ est trop faible pour en modifier l'isotropie et l'énergie moyenne ainsi obtenue est incompatible avec une telle distribution dans les conditions de l'expérience.

Ici encore, il est donc nécessaire d'introduire un coefficient K en présence d'un champ électrique. Le courant (figure 32), qui rend compte de pertes inélastiques pour les électrons cheminant entre les deux électrodes, étant proportionnel au champ E/p appliqué, nous avons extrapolé la relation $K = f(E/p)$ obtenue en appendice au domaine de E/p utilisé ici.

Avec le libre parcours moyen calculé en présence du champ, on obtient une énergie moyenne (en eV) liée au champ (en $\text{V.cm}^{-1} \cdot \text{torr}^{-1}$) par la relation :

$$E_m = 0,37 \sqrt{E/p}$$

L'énergie moyenne ainsi obtenue semble d'un ordre de grandeur convenable.

Pour $E/p = 0,8 \text{ V.cm}^{-1} \cdot \text{torr}^{-1}$, le continuum ultraviolet apparaît. L'énergie moyenne des électrons est de 0,33 eV et une réaction du type $e + Xe \rightarrow Xe^* [5p^5 6s]$ n'est pas nécessairement très probable. Par contre, l'énergie acquise par les électrons peut être suffisante pour que la transition tt' soit plus probable (figure 31). Il y a alors création d'une molécule Xe_2^* , qui par collision pourra donner le continuum ultraviolet.

Il y aurait là encore création de lumière ultraviolette par excitation des molécules de Xe , bien que l'excitation atomique soit peu probable.

Ces pertes inélastiques se caractérisant par l'émission d'un continuum pourraient ainsi rendre compte des électrons de subexcitation introduits dans / 104 / et / 60 / , / 117 / . Dès que des impuretés gazeuses comme l'air ou des molécules organiques se trouvent dans le gaz, même à des concentrations faibles, les électrons ici encore vont perdre de façon inélastique leur énergie et repartant après un choc avec une énergie faible, vont se diriger plus directement dans le sens du champ. C'est la raison pour laquelle la vitesse des électrons est plus grande avec une vapeur organique associée au xénon que dans le xénon pur. Et ceci explique pourquoi, pour le même E/p , dès que la pureté du xénon se détériore, la quantité de lumière décroît (figure 33) / 40 / .

CONCLUSION

L'étude de l'émission lumineuse d'une avalanche électronique nécessite la connaissance simultanée du nombre d'électrons de la tête d'avalanche et de la longueur d'onde des photons émis, ce qui entraîne la mise en oeuvre d'une technique de mesure sensible et précise. La coïncidence entre le signal électrique et le signal lumineux après le passage au travers d'un monochromateur nous a permis de sélectionner les informations enregistrées en défilement automatique, de façon à présenter les spectres en fonction de la longueur d'onde.

L'allure d'un tel spectre, dans des mélanges binaires contenant essentiellement du xénon se présente sous la forme d'un continuum dans le visible, auquel se superpose un spectre de raies optiques du xénon. L'intensité de ces raies est fonction du potentiel d'ionisation de la vapeur organique, ajoutée pour permettre de grandes amplifications. Ces raies disparaissent dans le xénon-diéthylamine, où le transfert $\text{Xe}^* [5p^5 6s] \rightarrow \text{diéthylamine}$ pour la ioniser justifie le faible potentiel disruptif de ce mélange.

L'intensité du continuum par contre varie peu en fonction de la vapeur ou de sa teneur.

Nous avons cherché une explication à ce continuum.

Le xénon possède en fait deux continuums d'émission : l'un dans l'ultraviolet, l'autre dans le visible. Si le premier a reçu une explication théorique, le second obtenu dans de très nombreuses conditions expérimentales, a reçu presque à chaque fois une explication différente. Certes, l'origine est généralement attribuée au caractère moléculaire du gaz rare, afin de rendre compte de l'augmentation de lumière visible en fonction de la pression / 145 /, et du fait que le continuum d'émission des gaz rares croît avec leur numéro atomique / 152 /.

Mais, comme aucune des théories en présence ne semblait pouvoir s'appliquer à notre cas, nous avons cherché une explication en dissociant le continuum visible de la présence de niveaux atomiques excités ($\text{Xe}^* 5p^5 6s$). Deux photomultiplicateurs sensibles l'un dans le visible, l'autre dans l'ultraviolet ont été successivement utilisés pour cette expérience. Nous avons pu alors mettre en évidence une augmentation de lumière visible d'un facteur 10, en l'absence de $\text{Xe}^* 5p^5 6s$.

Nous avons attribué cette augmentation de lumière à une interaction directe électron-molécule de xénon. Il y aurait alors création d'un ion moléculaire instable Xe_2^- qui se dissocierait par collision avec retour à un état fondamental non lié et qui serait responsable de l'émission lumineuse visible du xénon.

L'utilisation de xénon liquide soumis à un champ électrique nous paraît présenter un très grand intérêt comme scintillateur, du fait de son rendement élevé pour le rayonnement X ou γ et de l'augmentation de lumière en présence d'un champ faible. Un premier projet est actuellement en cours de réalisation. Il comporte un diamètre utile de 30 mm, une épaisseur de xénon de 2 mm et la tension appliquée pourrait atteindre quelques dizaines de kV. L'extension à des diamètres de quelques dizaines de cm présenterait un très grand intérêt pour la visualisation de sources de rayonnement X ou γ .

A P P E N D I C E

Théorie des collisions et coefficient d'ionisation

L'avalanche électronique se déplace de la grille vers l'anode, sous l'action du champ électrique et il y a ionisation parce que les électrons ont une vitesse - donc une énergie - suffisante pour ioniser les atomes de xénon.

Si maintenant on connaît la distribution des vitesses des électrons et la probabilité d'ionisation des atomes de xénon en fonction de leur énergie, on peut en déduire le nombre d'électrons créés par cm de parcours, c'est-à-dire le coefficient α de TOWNSEND / L 10 /.

Ainsi un électron de cette distribution qui fait c_i collisions ionisantes par seconde et se déplace dans le champ électrique uniforme E/p avec la vitesse de déplacement uniforme v_d produit α paires d'ions par cm de parcours dans la direction du champ.

Soit $\alpha/p = \frac{c_i}{p} \cdot \frac{1}{v_d}$ où p représente la pression.

Si 1) $P(v)$ est la probabilité d'ionisation par choc d'un électron ayant la vitesse v ,

2) $F = \frac{V}{\lambda_e}$ est la fréquence de collision, c'est-à-dire le nombre de collisions par seconde de l'électron, et λ_e le libre parcours moyen en présence du champ E ,

3) on admet pour les électrons une distribution des vitesses $f(v) dv$, alors le taux d'ionisation - ou nombre de collisions ionisantes par seconde s'écrit :

$$c_i = \int_{v_i}^{\infty} \frac{v}{\lambda_e} P(v) f(v) dv$$

où v_i est la vitesse de l'électron dont l'énergie correspond à l'énergie d'ionisation.

Admettons pour les électrons une distribution maxwellienne des vitesses.

$$\text{Il vient } f(v) dv = \frac{4}{\sqrt{\pi}} v^2 \frac{e^{-\frac{m v^2}{2 k T_e}}}{\left(\frac{2 k T_e}{m}\right)^{3/2}} dv.$$

où m est la masse de l'électron, T_e est la température électronique et k la constante de BOLTZMANN.

Si on exprime c_i en fonction de l'énergie $-eV = \frac{1}{2} m v^2$, il vient :

$$C_i = \frac{2a}{\sqrt{\pi} \cdot \lambda_e} \left\{ \frac{2kT_e}{m} \right\}^{1/2} \cdot \left\{ \frac{e}{kT_e} \right\}^2 \int_{V_i}^{\infty} V(V - V_i) e^{-\frac{eV}{kT_e}} dV$$

après avoir écrit $P(v) = \pi(V) = a(V - V_i)$.

On a ainsi assimilé le début de la courbe donnant la probabilité d'ionisation d'un électron en fonction de l'énergie à une droite / 63 /. Cette approximation est valable, pour le xénon, jusqu'à des énergies de plusieurs dizaines d'électrons-volts / 137 /

$$\int_{V_i}^{\infty} V(V - V_i) e^{-\frac{eV}{kT_e}} dV = 2 \left[\frac{kT_e}{e} \right]^2 \left[1 + \frac{eV_i}{2kT_e} \right] e^{-\frac{eV_i}{kT_e}}$$

$$C_i = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{a}{\frac{e}{m} \lambda_e} \cdot \left\{ \frac{2kT_e}{m} \right\}^{3/2} \cdot \left\{ 1 + \frac{eV_i}{2kT_e} \right\} e^{-\frac{eV_i}{kT_e}}$$

$$\alpha/p = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{a}{\frac{e}{m} \lambda_e} \cdot \frac{1}{pv_d} \cdot \left\{ \frac{2kT_e}{m} \right\}^{3/2} \cdot \left\{ 1 + \frac{eV_i}{2kT_e} \right\} e^{-\frac{eV_i}{kT_e}}$$

Si nous voulons pouvoir relier α/p à E/p , il est nécessaire de pouvoir relier la température électronique T_e au champ électrique. Si l'on admet que l'anisotropie de la distribution des vitesses du gaz d'électrons introduite par le champ électrique est faible, on peut encore définir la température d'un gaz d'électrons de façon classique par : $\frac{1}{2} m v_q^2 = \frac{3}{2} kT_e$ où v_q est la vitesse quadratique moyenne.

Lors du trajet entre la grille et l'anode, un électron récupère durant l'unité de temps une quantité d'énergie qu'il reperd en collisions avec les atomes de xénon. Soit K la fraction d'énergie perdue par collision. Pour $\frac{v_m}{\lambda_e}$ collisions par seconde, où v_m est la vitesse moyenne des électrons, on a :

$$e E v_d = K \cdot \frac{1}{2} m v_q^2 \cdot \frac{v_m}{\lambda_e}$$

On peut, en outre, obtenir une nouvelle relation entre la vitesse de déplacement des électrons et le champ électrique à partir de la relation d'EINSTEIN entre la mobilité des électrons et leur diffusion, dans le cas d'une distribution maxwellienne des vitesses.

$$\frac{D}{\mu} = \frac{kT_e}{e} = \frac{m v_q^2}{3e}$$

Le coefficient de diffusion D s'écrit : $D = \frac{1}{3} \lambda_e v_m$.

On a ainsi : $\mu = \frac{v_d}{E} = \frac{3eD}{mv_q^2} = \frac{e \lambda_e v_m}{m \cdot \frac{3\pi}{8} v_m^2} = \frac{8}{3\pi} \cdot \frac{e \lambda_e}{mv_m}$

On a ainsi deux relations :

$$v_d = \frac{8}{3\pi} \cdot \frac{e \lambda_e}{m v_m} \cdot E$$

$$e E v_d = K \cdot \frac{mv_m^2}{2} \cdot \frac{v_m}{\lambda_e} \left(\frac{3\pi}{8} \right)$$

d'où l'on déduit : $v_d = \frac{4}{4} \frac{\sqrt{K}}{\sqrt{2}} \cdot \left(\frac{e E \lambda_e}{m} \right)^{1/2} \left\{ \frac{8}{3\pi} \right\}^{1/2}$

et : $v_m = \frac{4}{4} \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{K}} \cdot \left(\frac{e E \lambda_e}{m} \right)^{1/2} \left\{ \frac{8}{3\pi} \right\}^{1/2}$

On a ainsi la relation entre T_e et le champ électrique :

$$\frac{3}{2} k T_e = \frac{3\pi}{8} \cdot \frac{1}{2} m v_m^2 \quad \text{d'où} \quad k T_e = \frac{1}{3} \cdot \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{K}} \cdot e E \lambda_e$$

d'où l'on tire :

$$\frac{\alpha}{p} = \sqrt{2} \cdot \frac{a}{p \lambda_e} \cdot \frac{V_i}{\sqrt{K}} e^{-\frac{V_i \sqrt{K}}{0,471 \lambda_{1e} \cdot E/p}} \cdot \left\{ 1 + \frac{2 \sqrt{2}}{3 \sqrt{K}} \cdot \frac{E \lambda_e}{V_i} \right\}$$

où λ_{1e} est le libre parcours moyen à 1 torr.

On dispose ainsi de deux équations :

$$v_d = \left\{ \frac{8}{3\pi} \right\}^{1/2} \cdot \frac{1}{4} \frac{\sqrt{K}}{\sqrt{2}} \cdot \left\{ \frac{e E \lambda_e}{m} \right\}^{1/2}$$

$$\frac{\alpha}{p} = \sqrt{2} \cdot \frac{a}{p \lambda_e} \cdot \frac{V_i}{\sqrt{K}} \cdot e^{-\frac{V_i \sqrt{K}}{0,471 \lambda_{1e} \cdot E/p}} \cdot \left\{ 1 + \frac{2 \sqrt{2}}{3 \sqrt{K}} \cdot \frac{E \lambda_e}{V_i} \right\}$$

v_d , α/p et E/p sont des données d'expérience. V_i et a sont des données de la littérature et à partir de ces deux équations, on doit pouvoir dans nos conditions expérimentales déterminer λ_e et K .

D'autre part, LANSIART A. a remarqué que pour une gamme de E/p en $V.cm^{-1}.torr^{-1}$ comprise entre 15 et 25, les résultats expérimentaux pour une teneur en méthylal de l'ordre de 30 torrs associés au xénon sont voisins de ceux du xénon pur / 71 /.

Pour une teneur en méthylal de 30 torrs et 730 torrs de xénon, pour $E/p = 25 V.cm^{-1}.torr^{-1}$:

$$\frac{\alpha}{p} = 0,053 \text{ et } v_d = 5 \text{ cm. s}^{-1} \quad / 76 /$$

Si on pose $a = 4.10^{-2} V.^{-1}$, / 63 /, / 137 /, il vient : $\lambda_e \sim 0,13 \mu$ ($\lambda_o = 0,35 \mu$)
 $K = 0,89.10^{-2}$ ($X = \frac{2m}{M} = 11.10^{-6}$) et $\bar{\epsilon} = \frac{1}{2} m v_q^2 = 1,86 \text{ eV}$.

Ainsi, dans nos conditions expérimentales, le libre parcours moyen en présence du champ est inférieur au libre parcours moyen en l'absence du champ et la fraction d'énergie perdue par collision est beaucoup plus grande qu'au cours d'une collision élastique.

Si l'on trace à l'aide de ces résultats, l'allure de la courbe donnant α/p en fonction de E/p , on obtient une courbe dont l'allure est donnée figure 23 bis.

L'équation est $\alpha = 5,54.10^{+5} \left[1 + 10^{-2} \cdot E/p \right] \cdot e^{-244/Ep}$, où α est en cm^{-1} et E/p en $V.cm^{-1}.torr^{-1}$.

Nous avons également porté sur le même graphique les résultats expérimentaux obtenus par KRUTHOF et PENNING pour le xénon pur. On peut ainsi mettre en évidence comment la courbe donnant α/p en fonction de E/p tracée à l'aide des données d'une mesure expérimentale s'écarte des résultats expérimentaux (figure 23 bis).

Nous allons montrer comment à partir d'hypothèses simples, on pourrait se rapprocher des données de KRUTHOF et PENNING / 71 / :

a) Supposons d'abord que λ_e est indépendant du champ E/p appliqué et admettons dans une première approximation, que la fraction d'énergie perdue par collision est fonction de l'énergie de l'électron. On admet ainsi que plus l'énergie moyenne d'un électron est grande, plus sa fraction d'énergie perdue lors d'une collision - sans ionisation ni excitation du xénon - sera grande / L 1 /.

L'énergie acquise par l'électrons dans une champ électrique étant fonction croissante du champ, écrivons la fraction d'énergie perdue par collision sous la forme :

$$K = X + K_1 \frac{E/p}{25} \quad \text{où } K_1 = 0,89.10^{-1} \text{ pour } E/p = 25 V.cm^{-1}.torr^{-1}$$

c'est-à-dire $K = X + 3,56.10^{-4} E/p$ où E/p est exprimé en $V.cm^{-1}.torr^{-1}$.

Négligeons X et introduisons K dans l'équation $\alpha/p = f(E/p)$.

$$\text{Il vient : } \frac{\alpha}{p} = \frac{2,78 \cdot 10^6}{p} \cdot \frac{1}{\sqrt{E/p}} \cdot e^{-\frac{48,7}{\sqrt{E/p}}} \cdot \left\{ 1 + 5 \cdot 10^{-2} \sqrt{E/p} \right\} \quad (1)$$

Cette courbe théorique se rapproche des résultats expérimentaux.

On constate toutefois que pour E/p supérieur à $40 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{torr}^{-1}$, il y a divergence entre la théorie et l'expérience.

b) Si l'on admet alors que le libre parcours moyen est une fonction décroissante du champ pour E/p grand : / 20 / , / 40 / , / 72 /

$$\text{on introduit dans le calcul } \lambda = 0,13 \left\{ \frac{25}{E/p} \right\}^{1/8} \quad (\lambda \text{ en microns})$$

il y a un meilleur accord entre la théorie et l'expérience.

- Cas du mélange xénon-diéthylamine

Admettons que, dans ce type de mélange, la réaction ci-dessous soit pleinement développée



Tout se passe alors comme si le xénon avait un potentiel d'ionisation d'environ 8,4 eV. Si l'on remplace dans le calcul précédent V_i par 8,4 eV et si l'on admet que la relation $K = f(E/p)$ s'applique, la relation $\alpha/p = F(E/p)$ s'écrit :

$$\alpha = \frac{1,93 \cdot 10^6}{\sqrt{E/p}} \cdot \left\{ 1 + 7,2 \cdot 10^{-2} \sqrt{E/p} \right\} \cdot e^{-\frac{33,8}{\sqrt{E/p}}}$$

Nous avons figuré ces résultats pour une gamme de champs E/p ($6 \leq E/p \leq 20 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{torr}^{-1}$), comparés à ceux obtenus pour diverses teneurs en diéthylamine (figure 23).

- Relation entre le coefficient et la teneur en vapeur ajoutée

On constate que pour un E/p donné, le coefficient α varie de façon notable lorsque la teneur en vapeur organique varie.

Nous allons admettre que la vapeur, du fait de sa configuration moléculaire, a pour effet d'agir sur le coefficient K ; c'est-à-dire, plus la teneur en vapeur est élevée, plus la fraction d'énergie perdue par choc augmente.

Faire varier K revient à déplacer la courbe $\alpha/p = F(E/p)$ donnée par l'équation (1).

a) Cas du méthylal

Le tableau résume en fonction de la teneur en méthylal la variation du coefficient K normé à 1 pour une pression de 30 torrs, soit K^*

Teneur en torrs	20	30	40	80
K^*	1/1,03	1	1,005	1,1

K croît avec la teneur de la vapeur de méthylal et le potentiel d'ionisation du méthylal est plus bas que celui du xénon. On comprend alors pourquoi le coefficient α passe par un maximum en fonction de la teneur en vapeur ajoutée / 128 /.

b) Cas du diéthylamine

Nous utilisons la relation (2) précédemment définie et avons consigné les résultats dans le tableau ci-dessous :

Teneur en torrs	5	20	40
K^*	1/1,24	1/1,03	1,32

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - ALPHER R.A., WHITE D.R.
Physics of Fluids, 1964, 7, 8, 1239-1242.
- 2 - ALVES M.A.F., POLICARPO A.J.P.L.
Nucl. Instr. and Methods, 1967, 57, 321-324.
- 3 - ANDERSON D.K.
Phys. Rev., 1965, 137, 1A, 21-26.
- 4 - ARDALAN A.H.
Rapport CEA R. 2 995, 1966.
- 5 - AUDIT P.
J. de Physique, 1969, 30, 192-202.
- 6 - AUDUBERT R., LORMEAU S.
C.R. Acad. Sciences, 1949, 228, p. 318.
- 7 - AVIVI P., COHEN S.G.
Phys. Rev., 1957, 108, 972-973.
- 8 - BARBIER R.
Thèse Paris C.N.A.M., 1967.
- 9 - BARBIER R.
Note interne Radiotechnique n° 30 020, 1968.
- 10 - BELL R.J., KINGSTON A.E.
Proc. Phys. Soc., 1966, 88, 901-907.
- 11 - BELLA F., FRANZINETTI C.
Nuovo Cimento, 1953, 10, 9, 1335-1340.

- 12 - BENNETT Jr.
Ann. of Phys., 1962, 18, 367-420.
- 13 - BENNETT W., HUGHES V., WU C.S.
Rapport CU 149, 1956.
- 14 - BENNETT W., WU C.S., HUGHES V.W.
Bull. of Am. Phys. Soc., 1957, Ser. II, 2, n° 1.
- 15 - BENNETT W.R.
R.S.I., 1965, 28, 1092-1093.
- 16 - BORN M., FRANCK J.
Z. für Physik, 1925, 41, 29, 441-429.
- 17 - BOUTOT J.P.
Thèse Faculté des Sciences Toulouse, 1965.
- 18 - BOWE J.C.
Phys. Rev., 1960, 117, 6, 1411-1415.
- 19 - BOWE J.C.
Phys. Rev., 1964, 184, 2A, 355-361.
- 20 - BRAGLIA G.L., DE MUNARI G.M., MAMBRIANI G.
Nuovo Cimento, Mai 1966, Vol. 43, 2746-2764.
- 21 - BROCKLEHURST B.
J. Chem. Phys., 1965, 42, 1852-1853.
- 22 - BROCKLEHURST B.
Trans. Farad. Soc., 1967, 63, 530, 274-281.
- 23 - BRUNET M., CANTIN M., JULLIOT C., VASSEUR J.
J. de Phys. Rad., 1963, 24, 53-59.
- 24 - CASHION J.K.
J. of Chem. Phys., 1968, 48, 1, 94-103.
- 25 - COLLI L., FACCHINI V.
Physica, 1952, 18, 4, 892-894.
- 26 - COLLI L.
Phys. Rev., 1954, 95, 4, 892-894.
- 27 - CONDE C.A.N., POLICARPO A.J.P.L.
Nucl. Instr. Meth., 1967, 53, 7-12.

- 28 - COOKSON A.H., WARD B.W., LEWIS T.J.
Brit. J. Appl. Phys., 1966, 17, 891-903.
- 29 - CRAM S.W.
Phys. Rev., 1934, 46, 205-209.
- 30 - DJAVAHERI R.
Thèse Faculté des Sciences, Toulouse, 1967.
- 31 - DONDES S., HARTECK P., KUNZ C.
Rad. Res., 1966, 27, 174-210.
- 32 - DUQUESNE M., KAPLAN I.
J. Phys. Rad., 1960, 21, 708-716.
- 33 - DUQUESNE M., KAPLAN I.
C.R. Acad. Sc., 1961, 252, 102-103.
- 34 - DUQUESNE M., TATISCHEFF M.
Nucl. Instr. Meth., 1965, 35, 189-193.
- 35 - DUTEIL P., GARRON J.P., MEUNIER R., STROOT J.P., SPIGHEL M.
Rapport CERN 68-14, 24 Avril 1968.
- 36 - EDWIN R.P., TURNER R.
J. Chem. Phys., 1969, 50, 10, 4388-4393.
- 37 - EGGLER C., HUDDLESTON C.M.
Bul. Am. Phys. Soc., 1954, 29, 12.
- 38 - EGGLER C., HUDDLESTON C.M.
Phys. Rev., 1954, 95, p. 600.
- 39 - EGGLER C., HUDDLESTON C.M.
Nucleonics, Avril 1956, 34-36.
- 40 - ENGLISH W.N., HANNA G.C.
Can. J. Phys., 1953, 31, 768-797.
- 41 - FELTSAN P.V., ZAPESOCHNYI I.P.
Ukrainskii Fizicheskii Zhurnal, 1967, 12, 4, 633-640.
- 42 - FOGLIA C.
Le Journal de Physique, 1967, 28, 783-784.
- 43 - GAUCHER J.C., ROUX G.
Note CEA 1206, 1969.

- 44 - GERSTEN J., FOLEY H.M.
J. Chem. Phys., 1968, 49, 12, 5254.
- 45 - GLOERSEN P.
The Physics of Fluids, 1960, 3, 6, 857-870.
- 46 - GONCZ J.H., NEWELL P.B.
J. Opt. Soc. Ann., 1966, 56, 1, 87-92.
- 47 - GRUN A.E., SCHOPPER E.
Z. Naturforschg., 1951, 6a, 698-700.
- 48 - GRUN A.E., SCHOPPER E.
Z. Naturforschg., 1954, 9a, 55-63.
- 49 - HENCK R., COCHE A.
J. Phys., 1963, 2, 166-167.
- 50 - HENCK R., COCHE A.
J. Phys., 1965, 26, 110-116.
- 51 - HENCK R.
Thèse Strasbourg, 1966.
- 52 - HENCK R., VOLTZ R.
J. Phys., 1968, 29, 149-157.
- 53 - HENCK R.
Journées d'Electronique, Toulouse, 1968.
- 54 - HERMAN L., CLARK K.C.
J.Q.R.S.T., 1965, 5, 765-770.
- 55 - HORNBECK J.A., MOLNAR J.P.
Phys. Rev., 1951, 84, 4, 621-625.
- 56 - HUFFMAN R.E., TANAKA Y., LARRABEE J.C.
Appl. Optics, 1963, 2, p. 617.
- 57 - HUFFMAN R.E., LARRABEE J.C., TANAKA Y.
Appl. Optics, 1965, 4, p. 1581.
- 58 - HUFFMAN R.E., KATAYAMA D.
J. Chem. Phys., 1966, 145, n° 1.

- 59 - HUGGINS W., HUGGINS L.
Proc. Roy. Soc., 1903, A72, pp. 196 et 409.
Proc. Roy. Soc., 1905, A76, p. 488.
Proc. Roy. Soc., 1906, A77, p. 130.
- 60 - HURST G.S., BORTNER T.E., GLICK R.E.
J. Chem. Phys., 1965, 42, n° 2.
- 61 - JARREL ASH
Bulletin Technique EB 131, 1er Déc. 1966.
- 62 - JORTNER J., MEYER L., RICE S.A., WILSON E.G.
J. Chem. Phys., 1965, 42, 12, 4250-4253.
- 63 - KIEFFER L.J., DUNN G.H.
Rev. Mod. Phys., 1966, 38, 1, 1-35.
- 64 - KINGSTON A.E.
J. Chem. Phys., 1965, 42, 2, 719-722.
- 65 - KOCH L.
Nuclear Electronics Proc. Symp. (IAEA), 1958, 1, p. 151.
- 66 - KOCH L., LESUEUR R.
J. Phys. Rad., 1958, 19, p. 103.
- 67 - KOCH L.
Thèse Paris, 1959.
- 68 - KOCH L.
J. Phys. Rad., 1960, 21, 169.
- 69 - KOCH L.
Acta Electronica, 1961, 5, 1, 103.
- 70 - KOECHLIN Y.
Thèse, Paris, 1961.
- 71 - KRUIHOF A.A., PENNING F.M.
Physica, 1938, 5, p. 203.
KRUIHOF A.A.
Physica, 1940, 7, 519.
- 72 - KUKOLICH S.G.
Am. J. of Phys., 1968, 36, n° 8.

- 73 - LABERNEDE F.
Thèse, Toulouse, 1968.
- 74 - LANSIART A., MORUCCI J.P., ROUX G., LELOUP J.
Nucl. Instr. Meth., 1966, 44, 45-54.
- 75 - LANSIART A., MORUCCI J.P., ROUX G.
I.E.E. Trans. Nucl. Sc. NS13, 1966, 3, p. 393.
- 76 - LANSIART A.
Thèse Paris, 1967.
- 77 - LAPORTE M.
C.R. Acad. Sc., 1937, 204, p. 1559.
- 78 - LAPORTE M.
J. Phys. Rad., 1938, 6, 228-236.
- 79 - LAWRENCE G.M.
Phys. Rev., 1968, 175, 1.
- 80 - LECKENBY R.E., ROBBINS E.J.
Proc. Roy. Soc., 1966, A, 291, 389-412.
- 81 - MAC LENNAN J.C., TURNBULL
Proc. Roy. Soc., 1930, A 129, p. 266.
- 82 - MAC LENNAN J.C., TURNBULL
Proc. Roy. Soc., 1933, A 139, p. 683.
- 83 - MASSEY J.T.
J. of Appl. Phys., 1965, 36, 2, 373.
- 84 - MASSEY J.T., CANNON S.M.
J. of Appl. Phys., 1965, 36; 2, 361.
- 85 - MEYER D.I.
Bull. Am. Phys. Soc., 1957, 2, p. 306.
- 86 - MIES F.H.
J. Chem. Phys., 1962, 37, 5.
- 87 - MILLER H.W.
Rapport UCRL 17583, 1966.
- 88 - MOORE C.E.
Circular NBS 467 - Washington, 1959.

- 89 - MORUCCI J. P., ALLARD G.
Note CEA n° 888, 1968.
- 90 - MORUCCI J. P., ALLARD G.
Note CEA n° 974, 1968.
- 91 - MORUCCI J. P., LELOUP J., ROUX G., LANSIART A.
Journées d'Electronique, Toulouse, 1968.

MORUCCI J. P., LANSIART A.
C.R. Acad. Sciences, 1969, B269, 294-296.
- 92 - MULLIKEN R.S.
Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A., 1952, 38, 160.

MULLIKEN R.S.
Phys. Rev., 1960, 120, n° 5.

MULLIKEN R.S.
Phys. Rev., 1964, 136, n° 4A.

MULLIKEN R.S.
Science, 1967, 157, n° 3784.
- 93 - MUNSON R.J., TYNDALL A.M.
Proc. Roy. Soc., 1940, 177A, p. 187.
- 94 - MUSCHLITZ E.E.
Science, 1968, p. 599.
- 95 - NICCHOLS L.L., VALI W.
J. Chem. Phys., 1968, 49, n° 2.
- 96 - NILES F.E., ROBERTSON W.W.
J. Chem. Phys., 1965, 43, 1076-1077.
- 97 - NOBLES R.A., HENKEL R.L., SMITH R.K.
Phys. Rev., 1955, 99, p. 616.
- 98 - NOBLES R.A.
RSI, 1956, 27, 5, 280-283.
- 99 - NORTHROP J.A., NOBLES R.
Nucleonics, 1956, 14, 4, 36-37.
- 100 - NORTHROP J.A.
RSI, 1958, 29, 437-438.

- 101 - NORTHROP J.A., GURSKY J.C.
Nucl. Inst. Meth., 1958, 3, 207-212.
- 102 - PETER H., UNHOLZER S.
Kernenergie, 1966, 8, 260-261.
- 103 - PFEFFER G., LAMI H., LAUSTRIAT G., COCHE A.
C.R. Acad. Sciences, 5 Février 1962, p. 1035.

PFEFFER G.
Thèse Strasbourg, 1965.
- 104 - PLATZMANN R.L.
Int. J. Appl. Rad. Isot., 1961, 10, p. 116.
- 105 - POHL R.
Radioaktivitat, 1907, 4, p. 100.
- 106 - POLICARPO A.J.P.L., ALVES M.A.F., CONDE C.A.N.
Nucl. Instr. Meth., 1967, 55, 105-119.
- 107 - POLICARPO A.J.P.L., CONDE C.A.N., ALVES M.A.F.
Nucl. Instr. Meth., 1968, 58, 151-156.
- 108 - PRINCE J.F., ROBERTSON W.W.
J. Chem. Phys., 1966, 45, 7, 2577-2584.
- 109 - PRINCE J.F., ROBERTSON W.W.
J. Chem. Phys., 1967, 46, 9, 3309-3303.
- 110 - RADIOTECHNIQUE
Notice 1539 T 10, 1968.
- 111 - ROTH W., GLOERSEN P.
J. Chem. Phys., 1958, 27, 4, p. 820.
- 112 - ROTH W.
J. Chem. Phys., 1959, 31, p. 844.
- 113 - ROUX G., GAUCHER J.C., LELOUP J., MORUCCI J.P., LANSIART A.
IXe S.C.S.S. Washington, 1968.
- 114 - ROUX G., LANSIART A., MORUCCI J.P., SALUDJIAN P.
Colloque sur les méthodes analytiques par rayonnements X - Montpellier, 1969.
- 115 - SASSA N.
Science of light, 1961, 10, 1, 53-58.

- 116 - SANFORD P.W., CULHANE J.L.
ORNL IIC 10 UC23, 1967, Vol. 1.
- 117 - SANTAR I., BEDNAR J.
Rapport UJV 1883, 1967.
- 118 - SAYRES A., WU C.S.
RSI, 1957, 28, 10, 758.
- 119 - SCHMIDT K.
Z. Naturforsch, 1956, II a, 1023-1030.
- 120 - SCHMITT R.G., BREHM R.K.
Applied Optics, 1966, 5, p. 1111.
- 121 - SIECK L.W.
J. Phys. Chem., 1968, 72, 9, 3129-3133.
- 122 - SIECK L.W.
J. Chem. Phys., 1968, 50, 4, 1748-1753.
- 123 - STOGRYN D.E., HIRSCHFELDER J.O.
J. Chem. Phys., 1959, 31, 6, 1531.
- 124 - STOGRYN D.E., HIRSCHFELDER J.O.
J. Chem. Phys., 1960, p. 942.
- 125 - STRIGANOV A.R., SVENTITSKII
Tables of spectral lines of neutral and ionized atoms
Atomizdat, Moscow.
- 126 - STRICKLER T.D., ARAKAWA E.T.
J. Chem. Phys., 1964, 41, n° 6.
- 127 - STROKE G.W.
J. Opt. Soc. Am., 1961, 51, 12, 1321-1339.
- 128 - SWAMY N., HARRISON J.A.
Brit. J. Appl. Phys., 1966, 17, 123-127.
- 129 - SZYMANSKI A., HERMAN J.A.
Can. J. Chem., 1963, 41.
- 130 - SZYMANSKI A., HERMAN J.A.
J. Chem. Phys., 1963, 60, 379.
- 131 - TANAKA Y., ZELIKOFF M.
J. Opt. Soc. Am., 1954, 44, p. 254.

- 132 - TANAKA Y.
J. Opt. Soc. Am., 1955, 45, n° 9.
- 133 - TANAKA Y., HUFFMAN R.E., LARRABEE J.C.
J.Q.R.S.T., 1962, 2, 451-464.
- 134 - TAVENDALE A.J.
RSI, 1961, 32, 12, 1398.
- 135 - TEYSSIER J.L., BLANC D., GODEAU A.
J. Phys. Rad., 1963, 24, 55-66.
- 136 - TEYSSIER J.L., BLANC D., BOUTOT J.P.
J. Phys., 1967, 28, 427-432.
- 137 - TOZER B.A., CRAGGS J.D.
J. Electron. Control., 1960, 8, 2, 103-109.
- 138 - TURNER R.
Phys. Rev., 1965, 140, 2A, 426.
- 139 - TURNER R.
Phys. Rev., 1967, 158, 1, 121.
- 140 - TURNER R., RICCIUS H.D.
J. Chem. Phys., 1968, 48, 10, 4351.
- 141 - VARNEY R.N.
Phys. Rev., 1952, 88, 2, 362-364.
- 142 - VENKATESWARLU P.
Proc. Ind. Acad., 1946, 24, pp. 473 et 480.
Proc. Ind. Acad., 1947, 25, pp. 119, 133, 138.
Proc. Ind. Acad., 1947, 26, p. 22.
- 143 - VERKHOVTSEVA E.T., FOGEL Y.M., OSYKA V.S.
Optics and Spectroscopy, 1967, 440-442.
- 144 - VERMA R.D.
J. Chem. Phys., 1960, 32, 3, 738-749.
- 145 - VERNHES J.C., BRUNET H., BLANC D., TEYSSIER J.L.
Journées d'Electronique, Toulouse, 1968.
- 146 - WARD A.
Proc. Roy. Soc., 1954, A67, 841-846.

- 147 - WILKINSON P.G., TANAKA Y.
J. Opt. Soc. Am., 1954, 45, 5, 344-349.
- 148 - WILKINSON P.G., TANAKA Y.
J. Opt. Soc. Am., 1954, 45, 5, 344-349.
- 149 - WILKINSON P.G., BYRAM E.T.
Applied Optics, 1965, 4, 5, 581.
- 150 - WILKINSON P.G.
J.Q.R.S.T., 1965, 5, 503-510.
- 151 - WILKINSON P.G.
J.Q.R.S.T., 1966, 6, 823-831.
- 152 - WILKINSON P.G.
Can. J. Phys., 1967, 45, pp. 1709 et 1715.
- 153 - ZAPESOCHNYI I.P., FELTSAN P.V.
Optics and Spectroscopy, 1966, 20, 3, 521-522.
- 154 - J. FRANCK, W. GROTRIAN
Z. Physik, 1921, 4, 89.
- 155 - GILMORE F.R.
J.Q.R.S.T., 1965, 5, 369.
- 156 - KUYATT C.E., SIMPSON J.A., MIELCZAREK S.R.
Phys. Rev., 1965, 138, 2A, 385-399.
- 157 - SCHULZ G.J., FOX R.E.
Phys. Rev., 1957, 106, 6, 1179-1181.
- 158 - SCHULZ G.J.
Phys. Rev., 1959, 116, 5, 1141-1147.
- 159 - SIMPSON J.A., FANO U.
Phys. Rev. Letters, 1963, 11, p. 158.

L I V R E S

- L 1 BATES D.R.
Atomic and molecular processes
Academic Press - New York and London, 1962.
- L 2 BIRKS J.B.
Scintillation counters - Pergamon Press - Londres, 1953.
- L 3 COOK G.A.
Argon, helium and the rare gases
Interscience Publishers. John Wiley and Sons - New York, 1961.
- L 4 COULSON C.A.
Valence - Oxford at the Clarendon Press, 1965.
- L 5 HERZBERG G.
Spectra of diatomic molecules - Van Nostrand Cy Inc., 1966.
- L 6 KAUZMANN W.
Quantum chemistry - Academic Press Inc. Publ. New York, 1967.
- L 7 LOEB B.
Basic processes of gaseous electronics
University of California Press - Berkeley and Los Angeles, 1960.
- L 8 MEEK J.M.
Electrical breakdown of gases
Oxford at the Clarendon Press, 1953.
- L 9 RAETHER H.
Electron avalanches and breakdown in gases - London Butterworths, 1964.

- L 10 VON ENGEL
Handbuch der Physik 21, Springer Verlag, 1956.
- L 11 Advances in Atomic and Molecular Physics
ed. D.R. BATES. Vol. 1 Academic Press, 1965.
Electron affinities of atoms and molecules
B.L. MOISEWITSCH, pp. 61-83.
- L 12 Advances in Atomic and Molecular Physics
ed. D.R. BATES. Vol. 4. Academic Press, 1968.
Resonances in electron scattering by atoms and molecules.
P.G. BURKE, pp. 173-219.
- L 13 Electronic and ionic impact phenomena
HSW MASSEY, E.H.S. BURHOP, H.B. GILBODY
Oxford at the Clarendon Press, 1969.
Vol. II . Electron collisions with molecules and photoionization
H.S.W. MASSEY - Chapitres X, XI et XIII.
- L 14 Les phénomènes d'ionisation et de conduction dans les diélectriques liquides.
I. ADAMCZEWSKI - Masson et Cie, 1968.
- R I Symposium on spark chamber
R.S.I., 1961, 32, 481.
- R II Conference on instrumentation for high energy physics
Nucl. Instr. Meth., 1963, 20, 143.

Manuscrit reçu le 8 janvier 1970

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Vu

Le Président du Jury

P. BARCHEWITZ

Vu et approuvé

Orsay, le 19 novembre 1969

Le Doyen de la Faculté des Sciences
d'Orsay

G. POITOU

